

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

par

Ziad EL RASSI

Maître es Sciences

ACTIVITE DES SILICES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-SOLIDE A HAUTE PERFORMANCE ROLES DE L'EAU ET DU TRAITEMENT THERMIQUE

Soutenue le 11 Mars 1976 devant la commission d'examen

M. J. TOUSSET Président

MM. M.V. MATHIEU
M. PORTHULT
A. LAMOTTE } Examineurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

par

Ziad EL RASSI

Maître es Sciences

ACTIVITE DES SILICES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-SOLIDE A HAUTE PERFORMANCE ROLES DE L'EAU ET DU TRAITEMENT THERMIQUE

Soutenue le 11 Mars 1976 devant la commission d'examen

M. J. TOUSSET Président

MM. M.V. MATHIEU
M. PORTHAULT
A. LAMOTTE } Examineurs



UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON I

Président : M. le Pr. D. GERMAIN

Premier Vice-Président : M. le Pr. E. ELBAZ

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. H. BONNET, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. B. SALLE, Maître de Conférences Agrégé

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr. C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr. J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr. J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr. L. ODDOUX

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr. J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr. H. BUCHWALTER

U.E.R. de Physique : M. le Pr. R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr. J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr. J. BRUN

U.E.R. des Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr. A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr. J. MATHIEU

OBSERVATOIRE DE LYON : M. le Pr. J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : M. le Pr. B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

-:-:-:-:-

A mon Père et à ma Mère
en signe de
Reconnaissance et d'Affection

A ma Soeur et à mon Frère

Et à tous ceux qui me sont Chers

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Analytique III de l'Université Claude-Bernard, sous la direction de Messieurs M. PORTHULT et A. LAMOTTE.

Je suis particulièrement heureux de remercier Monsieur J. TOUSSET, Professeur à l'Université Claude-Bernard d'avoir bien voulu accepter la Présidence de ce jury.

Que Monsieur M.V. MATHIEU, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a accepté de participer à ce jury, trouve ici, mes sincères remerciements.

J'exprime mes sentiments de reconnaissance à Monsieur M. PORTHULT, Professeur à l'Université Claude-Bernard, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a apportés tout au long de ce travail et pour son extrême bienveillance.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. LAMOTTE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour la compétence avec laquelle il m'a aidé et conseillé tout au long de cette étude.

Qu'il me soit permis de remercier Mademoiselle C. GONNET, Assistante à l'Université de Saint-Etienne, et Monsieur P.C. VERSAUD, Assistant à l'Université Claude-Bernard qui m'ont aidé de leurs fructueuses discussions.

Il m'est agréable de remercier Monsieur B. POMMIER, Ingénieur au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a aidé pour la détermination des surfaces spécifiques.

Je ne saurais oublier l'aide apportée par tous mes camarades et l'atmosphère de sympathie qu'ils ont fait régner au laboratoire.

Ces recherches ont été effectuées grâce à la bourse d'étude qui m'a été accordée par l'Université Libanaise. Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Edmond NAÏM, Président de l'Université Libanaise, et Monsieur Elie TRAD, Doyen de la Faculté de Pédagogie de leur confiance et des encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués.

Enfin, je tiens à remercier Madame TRICOIRE, pour son aide efficace lors de la présentation de ce mémoire.

- I N T R O D U C T I O N -

La chromatographie en phase liquide en colonne, avant de mériter le terme de chromatographie liquide à haute performance (H.P.L.C.) que lui ont donné les anglo-saxons, était une technique délaissée devant les autres techniques d'analyse chimique ; elle avait pourtant été découverte au début du vingtième siècle grâce aux travaux de TSWETT [1,2,3] sur la séparation des pigments colorés. Cette technique a été redécouverte par LEDERER et KUHN [4] aux environs de 1930. Son domaine d'application a été élargi par MARTIN et SYNGE qui ont développé la chromatographie de partage liquide-liquide [5]. Vers cette dernière époque, et un peu plus tard, deux autres formes de la chromatographie liquide en colonne ont été développées : la chromatographie d'échange d'ions [6,7,8] et la chromatographie en phase inversée [9].

Pourquoi la chromatographie liquide sur colonne est-elle longtemps restée une curiosité de laboratoire ?

- D'une part à cause de son utilisation dans des conditions opératoires très mauvaises : élution par gravité ou parfois sous une faible pression gazeuse de quelques bars, utilisation de colonnes remplies avec des grains de support de gros diamètre. Ceci se traduisait par de mauvaise efficacité et un débit liquide non réglable, généralement très faible, d'où des temps d'analyse de plusieurs heures voire de plusieurs dizaines d'heures.

- D'autre part à cause d'autres techniques chromatographiques plus simples, telles que la chromatographie sur papier [10] et la chromatographie sur couches minces [11], et plus perfectionnée telle que la chromatographie en phase gazeuse [12,13] dont la théorie et la technique se sont développées rapidement ces deux dernières décades.

Il faut attendre 1960, pour que plusieurs auteurs [14-22] dont GIDDINGS appliquent en chromatographie en phase liquide la théorie développée sur colonne. Mais ce n'est seulement qu'à partir de 1969 que la chromatographie liquide en colonne a connu un développement spectaculaire grâce aux progrès considérables de la technologie de l'ensemble de l'appareillage [23,24] et au développement des supports [25]. Les perfectionnements qu'elle atteint actuellement rejoignent ceux obtenus en chromatographie en phase gazeuse.

Le grand intérêt de la chromatographie liquide en général s'explique par la gamme illimitée des substances analysables et par les phases mobiles actives qui offrent une plus grande variété de systèmes chromatographiques. Elle permet d'analyser tous les composés non chromatographiables en chromatographie gazeuse : les composés thermolabiles, les composés peu volatils généralement d'un poids moléculaire supérieur à 300, les substances ioniques et ionisables et la plupart des produits minéraux.

Le but de notre travail est de contribuer à l'étude de certains aspects pratiques et théoriques du problème de l'activité des supports en chromatographie liquide-solide sur colonne à haute performance.

Pour cela dans le premier chapitre après avoir résumé l'aspect technologique de la chromatographie liquide à haute performance, nous décrivons explicitement les appareillages chromatographiques que nous avons mis en oeuvre et les autres techniques expérimentales que nous avons empruntées pour mieux compléter notre étude.

Dans le deuxième chapitre, nous discutons de la fixation de l'eau sur différentes silices et du comportement intrinsèque de divers types de silice

vis-à-vis de l'eau en chromatographie liquide-solide en colonne. Dans le même chapitre, l'influence de la teneur en eau de l'adsorbant sur les résultats chromatographiques obtenus avec plusieurs silices différant éventuellement par la nature chimique et leurs caractéristiques géométriques de surface sera étudiée.

Pour approfondir la connaissance de l'influence de l'activité du support en colonne sur les résultats chromatographiques nous avons traité une des silices étudiées dans le chapitre II à différentes températures. Ceci fait l'objet du troisième chapitre. Dans ce même chapitre nous essayons de contrôler les changements de la nature de la surface de silice traitée thermiquement. Enfin nous discutons l'effet du traitement thermique sur les résultats chromatographiques et l'intérêt pratique de telles phases stationnaires.

Enfin pour illustrer notre étude, des applications sont présentées à la fin de ce travail.

CHAPITRE I

- TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

Dans ce chapitre nous allons décrire brièvement mais clairement les techniques expérimentales utilisées dans notre étude.

A côté des techniques purement chromatographiques, il était nécessaire d'utiliser d'autres techniques expérimentales. C'est ainsi que, pour étudier l'influence de l'eau sur les paramètres chromatographiques en chromatographie en colonne à haute performance, nous avons utilisé la méthode KARL-FISCHER de dosage de l'eau et plusieurs autres aspects techniques. D'autre part et pour approfondir la connaissance de l'influence de l'activité du support en colonnes sur les résultats chromatographiques, nous avons traité une des silices étudiées (le LICHROSORB SI 60, 5 μ m) à différentes températures. Cette étude de l'influence du traitement thermique nécessitait plusieurs techniques couramment utilisées pour des supports solides : thermogravimétrie, mesure des surfaces et spectrométrie infra-rouge.

I - TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES

Pour atteindre de grandes efficacités, la chromatographie en phase liquide moderne utilise couramment des particules de support de diamètre plus faible et des colonnes plus petites que celles utilisées il y a une dizaine d'années. Naturellement, le prix de ces performances croissantes doit être payé : en raison des fines granulométries, des pompes pouvant fonctionner à haute pression doivent être utilisées pour compenser les faibles perméabilités de telles colonnes (grande résistance à la phase mobile).

La première implication est donc d'opérer sous pression pour compenser les pertes de charge dans la colonne. D'autre part, pour conserver l'efficacité de ces colonnes performantes, il faudra veiller aux facteurs extérieurs à la colonne pouvant entraîner un élargissement de bande du soluté : réduire au maximum les volumes morts de l'appareillage et les effets externes au niveau de l'injection et de la détection.

A côté de la colonne (dans laquelle se fait la séparation), le reste de l'appareillage jouera un rôle important sur la qualité des résultats.

I. 1 - Ensemble de chromatographie liquide à haute performance

Le schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide est représenté figure 1. Il comprend les parties essentielles déjà signalées : pompes, injecteur, colonne, détecteur, plus certains modules pouvant être adjoints selon les nécessités de l'analyse :

- appareil de gradient permettant une variation de composition de la phase mobile (gradient d'élution)
- dispositif de régulation de température pouvant servir soit pour la colonne, soit pour le détecteur
- un intégrateur dans le cas d'analyses quantitatives.

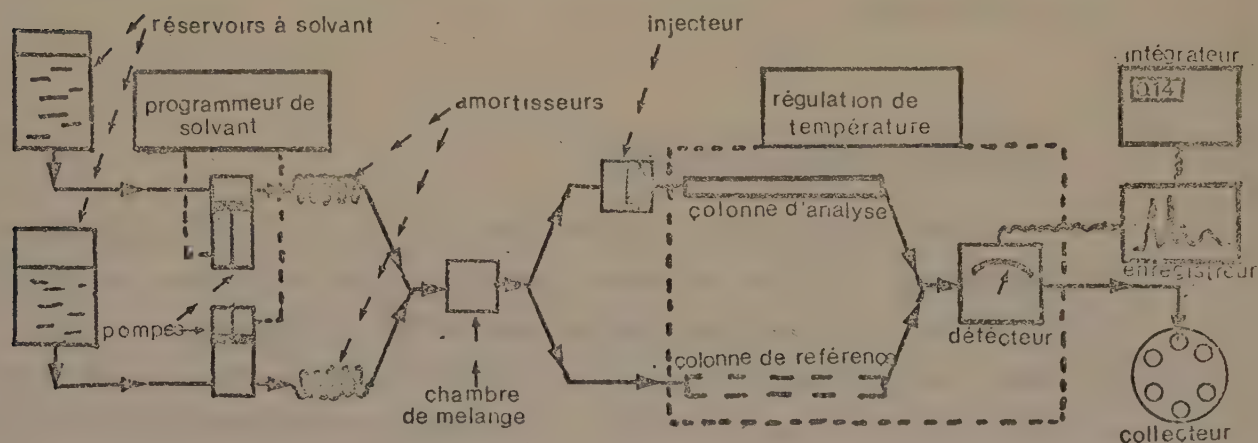


FIGURE 1 - Schéma d'un chromatographe en phase liquide.

I.1.1. - Les systèmes de pompage

Les caractéristiques techniques demandées à cette partie de l'appareillage sont :

- un débit stable sans pulsations
- des valeurs de débits pouvant convenir pour les différents modes d'analyses (qualitative - préparative)
- pouvoir fonctionner à haute pression
- pouvoir adapter un module gradient

Ainsi, la pompe convenable peut être choisie parmi les trois types suivants :

- les pompes à pression constante dans lesquelles une réserve de phase mobile est poussée par un gaz inerte
- les pompes à simple déplacement - type seringue - dans lesquelles le piston est mu par une vis sans fin
- les pompes à piston alternatif - le piston se meut à une cadence rapide dans une chambre de faible volume (0,1 à 0,4 ml).

Pour notre part nous avons mis en oeuvre les trois types de pompe dans la réalisation de ce travail.

I.1.2. - Les systèmes d'injection

Encore ici, le choix du système d'injection sera dicté par les objectifs de l'analyste :

- pour une analyse quantitative ou de routine, le système devra être parfaitement fiable et reproductible
- pour la chromatographie préparative, le système devra permettre l'injection de grands volumes

Dans tous les cas, comme nous l'avons déjà signalé au début de ce paragraphe I, le système d'injection devra avoir une contribution minime à l'élargissement du pic chromatographique afin de préserver l'efficacité de la colonne.

L'échantillon est introduit en tête de colonne à l'aide d'une seringue soit à la pression de fonctionnement de l'appareillage, soit à la pression atmosphérique (technique du "stop flow"). Il peut également être injecté à l'aide d'une vanne d'échantillonnage.

I.1.3. - Les détecteurs

Les détecteurs les plus utilisés sont le réfractomètre différentiel et le détecteur à absorption dans l'U.V., soit à la longueur d'onde fixe (254 nm, 280 nm ...) soit à la longueur d'onde variable. Dans notre travail, il n'y avait pas de contrainte particulière pour le choix du détecteur, aussi avons-nous utilisé le plus souvent un spectrophotomètre ou un photomètre dans l'U.V.

I. 2 - Appareils commerciaux

Nous donnons ici, les principales caractéristiques des appareils commercialisés que nous avons utilisés.

I.2.1. - Appareil CHROMATRONIX 3520

La partie originale de cet appareil se compose essentiellement de deux pompes perfectionnées pouvant travailler en gradient ou séparément. Chaque pompe est munie de deux pistons en opposition mus par le même moteur, par l'intermédiaire d'une came à la géométrie bien définie ; ceci permet de corriger les chutes de débit lorsqu'un piston arrive au bout de sa course. De plus un indicateur piézométrique permet de régler le débit en mettant en mémoire la viscosité du solvant. Le mélange des deux solvants provenant des deux pompes est assuré dans une micro-chambre de mélange située le plus près possible de la tête de la colonne. Dans notre étude nous ne nous sommes pas servi du gradient d'élution possible avec cet appareil, nous avons travaillé uniquement selon un mode d'élution isocratique.

Les injecteurs utilisés avec cet appareil ont été soit une tête d'injection REEVE-ANGEL, soit une tête d'injection CHROMATEM permettant d'injecter par seringue à travers un septum. L'injecteur CHROMATEM permet également un mode d'injection en "stop-flow".

- Appareil SIEMENS S100

Cet appareil est équipé d'une pompe à piston alternatif, type ORLITA DMSK 15/3, qui nécessite l'emploi d'un système d'amortissement de pulsations. L'originalité de cet appareil réside dans son système d'injection de seringue à haute pression à commande pneumatique. Le volume d'injection est de 20 μ l et peut fonctionner jusqu'à une pression de 300 bars.

I.2.2. - Détecteurs

Nous avons utilisé deux photomètres :

- photomètre U.V. VARIAN 2-1428-3 : il fonctionne avec une lampe à vapeur de mercure à 254 nanomètres. Le volume de la cellule est de 8 μ l pour 1 mm de diamètre et 10 mm de chemin optique.

- Spectrophotomètre ZEISS PM2 DLC : il fonctionne à plusieurs longueurs d'onde allant de 200 à 850 nanomètres. La cellule est de 8 μ l pour 1 mm de diamètre et 10 mm de trajet optique.

I. 3 - Remplissage des colonnes

L'apparition de supports de très fine granulométrie (diamètre des particules $\leq 10 \mu$ m) a été déterminante dans l'obtention de colonnes très efficaces en

diminuant fortement la résistance au transfert de masse (correspondant à l'équilibre de distribution du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire) | 26,27 |.

Cette efficacité ne pourra être atteinte que si la colonne est correctement remplie sinon l'existence des chemins préférentiels de la phase mobile dans la colonne contribue rapidement à l'élargissement de bande du soluté | 28 |.

Pour pallier ce danger, on doit procéder à un remplissage par "voie humide" sous pression. Des méthodes de remplissage ont été décrites dans la littérature par MAJORS, KIRKLAND et ENGELHARDT | 26,29,30 |.

Toutes les colonnes concernant notre étude ont été remplies par "voie humide" selon une technique mise au point au laboratoire | 31,32 |, nous donnons figure 2 le schéma du dispositif utilisé.

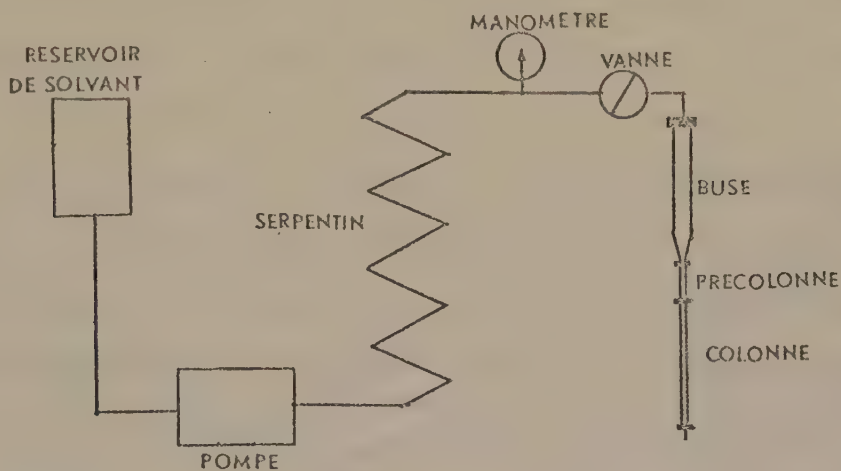


FIGURE 2 - Schéma du montage de remplissage.

Le remplissage de la colonne se fait de la façon suivante : dans un premier temps on prépare la bouillie par mise en suspension de la silice dans le tétrachlorure de carbone (0,1 g. de support/ml de CCl_4) en homogénéisant la suspension dans un bain à ultrasons. Durant cette opération, la pompe fonctionnant à débit maximum, l'ensemble pompe plus serpent in est pressurisé jusqu'à 500 bars, tout en gardant la vanne au bout du serpent in, bien fermée. Le solvant utilisé est l'isooctane. Après avoir bien homogénéisé la bouillie, on la verse dans la buse et on complète le volume interne par addition d'isooctane. Dès que l'ensemble buse, précolonne et colonne est branché, on ouvre la vanne et le support se trouve alors brusquement tassé dans la colonne et la précolonne. La régénération de la colonne (élimination de CCl_4) se fait avec 100 ml environ d'isooctane pour 1 g. de silice. En tête de chaque colonne, une pastille de

polyéthylène poreux est placée après avoir enlevé une petite partie du support. Cette pastille permet de prolonger la durée de vie des colonnes tout en conservant leur efficacité.

Notre étude a porté sur des silices de très fine granulométrie égale à 5 μm : LICHROSORB SI 60 et SI 100 (MERCK) et PARTISIL 5 (REEVE ANGEL) et des silices de granulométrie moyenne inférieure à 40 μm : SPHEROSIL XOA 1000, XOA 600, XOA 400 et XOA 200 (RHÔNE-PROGIL). Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I - Caractéristiques des silices étudiées.

b : ces valeurs sont données par les fiches techniques

a : ces valeurs sont calculées d'après la formule : $d_p = 4 V_p / S$ | 39-p.61 |

SILICES	Granulométrie en μm	quantité du support en g dans la colonne	Surface spécifi- que en m^2/g	ϕ moyen des pores en Å	Forme des par- ticules	Volume des pores en cm^3/g
SPHEROSIL XOA 1000 lot EM50	< 40	5,48	1096	18 ^a	sphér.	0,50 ^b
SPHEROSIL XOA 600 lot A 45	< 40	3,40	600	70 ^a	sphér.	1,06 ^b
SPHEROSIL XOA 400 lot 226	< 40	1,95	465	108 ^a 94 ^b	sphér.	1,26 ^b
SPHEROSIL XOA 200 lot 174	< 40	3,00	170	224 ^a 160 ^b	sphér.	1,04 ^b
LICHROSORB SI 60 lot EF 30	5	1,14	500	60 ^b	irrég.	0,75 ^b
LICHROSORB SI 100 lot EF 27	5	1,04	400	100 ^b	irrég.	1,00 ^b
PARTISIL 5 lot A 270	5	1,22	400	55 ^b 60 ^b	irrég.	0,55 ^a 0,60 ^a

Toutes les colonnes ont été remplies selon le mode décrit précédemment même dans le cas de granulométrie < 40 μm . Pour les silices de fine granulométrie de 5 μm , les dimensions des colonnes sont de 15 cm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne. Pour les silices de granulométrie < 40 μm , les colonnes sont de 50 cm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne.

I. 4 - Obtention des solvants "secs" ou à un degré de saturation en eau.
Obtention des adsorbants "secs"

Les solvants utilisés dans cette étude sont le dichlorométhane (MERCK, pour analyse) et l'isooctane (TOUZART, et MATIGNON).

L'obtention des solvants "secs" est réalisée en les faisant percoler sur de la silice activée (MERCK - Gel de silice 60 - granulométrie 0,063 - 0,200 mm (70-230 mesh ASTM) dans une colonne en verre de 30 mm de diamètre interne, 60 cm environ de hauteur.

La silice est activée par passage à l'étuve à 120°C pendant deux heures.

M. VIRICEL | 33 | a montré que :

- si l'on élève la température de 120°C à 200°C, la perte supplémentaire d'eau ne dépasse pas 1% quelle que soit la durée d'activation
- si l'on porte la durée d'activation à 120°C de une heure à douze heures, la perte supplémentaire de poids est de 0,4 %

Une telle colonne (500 g de silice environ) permet de sécher 2 à 3 litres de solvant comme le dichlorométhane MERCK (à environ 200 ppm H₂O).

La saturation des solvants peut être effectuée de deux façons : soit par percolation des solvants sur de la silice chargée à 30% (30 g H₂O pour 100 g. d'adsorbant) | 34-p.177 |, soit par agitation soutenue avec un excès d'eau pendant une heure. Il a été montré que 15 minutes étaient en général suffisantes pour obtenir la saturation | 35 |.

Pour le dichlorométhane à divers degrés de saturation en eau, la préparation est faite par mélange de volumes connus de dichlorométhane "sec" et de dichlorométhane saturé en eau.

La solubilité de l'eau dans les solvants étant fonction de la température, dans tous les cas, la teneur en eau des phases mobiles a été contrôlée par la méthode KARL-FISCHER. La teneur en eau du dichlorométhane MERCK (pour analyse) est de 200 ppm, celle du dichlorométhane saturé en eau est de 2000 ppm à 20°C.

II - DOSAGE DE L'EAU - TRACE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION - DESORPTION

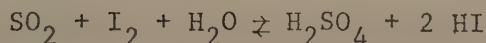
Nous avons été amenés à aborder ce problème afin de connaître les quantités d'eau présentes dans les phases mobiles ainsi que celles se fixant sur le support, de même que les variations de l'une en fonction de l'autre et les cinétiques de ces réactions d'adsorption ou désorption.

Les isothermes d'adsorption de l'eau par les supports utilisés ont été établis à partir de phase vapeur d'une part et à partir des phases mobiles liquides d'autre part. Dans le premier cas, la détermination de la teneur en eau a été faite par pesée ou par la méthode KARL-FISCHER, dans le second cas uniquement par la méthode KARL-FISCHER.

II. 1 - Dosage de l'eau par la méthode KARL FISCHER

II.1.1. - Principe

Le dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER est basé sur la réaction spécifique :



Le réactif KARL FISCHER utilisé MERCK est une solution de SO_2 et I_2 dans le méthanol et la pyridine, ce deuxième solvant ayant pour rôle de déplacer l'équilibre d'oxydo-réduction vers la droite en fixant les composés acides formés. Le dosage peut être soit direct par addition de réactif jusqu'à coloration de l'iode, soit en retour par addition d'un excès de réactif, cet excès est titré par une solution de méthanol + eau. La fin de la réaction peut être mise en évidence soit par la méthode dead-stop (ampérométrie), soit par voltamétrie. Une méthode automatique de dosage coulométrique a été mise au point par BIZOT [36].

II.1.2. - Appareillage

L'appareillage utilisé est un titrimètre automatique KARL-FISCHER E 547 METROHM. Le point de fin de la réaction a lieu par l'application d'une tension continue constante de 0,4 volt sur une électrode double de platine plongée dans la solution à titrer et par la mesure de la variation du courant pendant le dosage.

L'appareil comprend une burette automatique et une burette manuelle. Le volume de la cellule de réaction est de 200 ml et permet cinq à six dosages de suite ou plus suivant le volume et la teneur en eau des échantillons.

II.1.3. - Technique de dosage - calcul

Dans le cas des dosages en retour, les titres de la solution de KARL-FISCHER (RKF) et celui de la solution auxiliaire de méthanol + eau doivent être connus. L'équivalence en eau du réactif KARL-FISCHER est tout d'abord déterminée

en dosant l'eau de cristallisation du tartrate de sodium ($C_4H_4O_6Na_2$; 2 H_2O ; $M = 230,09$ - teneur en eau : 15,66 %) puis on réalise la correspondance des deux solutions de dosage.

- Exemple de calcul -

a)- Détermination du titre du réactif avec le tartrate de sodium.

- Pesée : 203 mg de tartrate de sodium	31,8 mg H_2O
- Consommation de réactif KARL-FISCHER	6,48 ml
- Titre en mg H_2O /ml	4,90 mg H_2O

b)- Valeur à blanc (correspondance méthanol-Karl Fischer).

- Solution auxiliaire - méthanol	9,30 ml
- Réactif KARL-FISCHER	5 ml
- Valeur à blanc : 2,63 mg H_2O par ml RKF.	

c)- Détermination de la teneur en eau dans CH_2Cl_2 saturé en eau.

- Solution auxiliaire - méthanol	5,46 ml
- Solution KARL FISCHER	5 ml
- Echantillon	5 ml

$$5 \times 4,9 = 5x + 5,46 \times 2,63$$

- 1 ml de CH_2Cl_2 saturé contient : 2,03 mg H_2O .

- Sensibilité - Précision -

La sensibilité de la méthode dépend de la méthode de détection du point de fin de réaction. Avec l'appareil utilisé, on peut doser jusqu'à 0,05 à 0,1 mg d'eau par ml d'échantillon avec une précision de $\pm 1,4$ % pour les faibles teneurs en eau et $\pm 0,5$ % pour les teneurs en eau importantes (CH_2Cl_2 saturé) |35|.

- Cas particulier des solides -

Les teneurs en eau de deux silices (SPHEROSIL XOA 600 et SPHEROSIL XOA 1000) ont été déterminées directement par introduction de ces supports dans la cellule de dosage. On peut ainsi évaluer rapidement au moyen de cette méthode la quantité d'eau fixée par un adsorbant à humidité ambiante.

II. 2 - Tracés des isothermes d'adsorption de l'eau à partir de phases gazeuses.

Ils sont établis en soumettant les adsorbants à une atmosphère d'humidité variable. Pour obtenir les différentes humidités relatives, on utilise des solutions d'acide sulfurique |33,37|.

Le tableau II indique les correspondances entre la concentration de la solution de H_2SO_4 et l'humidité relative obtenue |38|. Cette humidité relative est définie comme le rapport de la concentration d'eau dans l'air à la concentration à saturation au point de rosée à la même température.

TABLEAU II - Solutions d'acide sulfurique permettant de fixer le taux d'humidité dans une enceinte.

% H_2SO_4 en poids	Humidité relative à 25°C
11,0	95 %
17,9	90 %
22,9	85 %
26,8	80 %
33,1	70 %
35,8	65 %
38,3	60 %
40,7	55 %
43,1	50 %
45,4	45 %
47,7	40 %
50,0	35 %
52,4	30 %
55,0	25 %
57,8	20 %
60,8	15 %
64,4	10 %
69,4	5 %

Les conditionnements des diverses silices ont été réalisés dans des dessiccateurs contenant 150 ml du mélange eau-acide sulfurique. La détermination de la teneur en eau de l'adsorbant étant faite par pesée, on opère sur une masse de 3 grammes environ pour chaque détermination afin d'avoir une précision suffisante.

Avant chaque conditionnement, les supports placés dans une boîte de Pétri sont maintenus pendant une heure à l'étuve à 120°C puis refroidis sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique. Après tarage, les adsorbants sont alors placés dans les dessiccateurs contenant les solutions d'acide sulfurique pendant 8 jours. Au bout de ce temps, la quantité d'eau adsorbée est déterminée par pesée.

II. 3 - Isothermes d'adsorption à partir de phase liquide en colonne

Une partie importante de notre étude concernant l'influence de l'eau sur les paramètres chromatographiques en colonne était l'établissement des isothermes d'adsorption de l'eau par les différentes silices étudiées, à partir de dichlorométhane à différents taux de saturation en eau.

L'intérêt de ces isothermes d'adsorption remonte à la nouvelle technique de remplissage par "voie humide", technique dans laquelle il est impossible d'introduire sur le support la quantité d'eau voulue car on risque alors de déplacer ou de fixer l'eau sur la colonne par la phase mobile utilisée au cours du remplissage. Donc il s'agissait d'une imprégnation "in situ" après remplissage.

Les dosages de l'eau fixée sur la colonne par cette méthode d'imprégnation étaient faits par la méthode KARL-FISCHER à l'aide de l'appareil décrit précédemment, de la manière suivante :

- il s'agissait de doser l'eau contenue dans la phase mobile avant passage sur la colonne (à l'état d'activation maximum obtenu par percolation d'un volume suffisant de dichlorométhane "anhydre"), et l'eau contenue dans la phase mobile récupérée à la sortie de la colonne, après l'établissement de l'équilibre désiré (équilibre entre la teneur en eau de la phase mobile et la teneur en eau de la phase stationnaire et contrôlé par la constance de la rétention du soluté choisi comme indicateur de l'état d'activation). La différence entre la quantité d'eau contenue dans les deux phases (avant passage sur la colonne et à la sortie de la colonne) représente la quantité d'eau restante sur la colonne, après passage de dichlorométhane à une certaine teneur en eau.

$$\begin{aligned} - \text{ mg H}_2\text{O sur la colonne} &= \text{ mg H}_2\text{O dans la phase mobile} - \\ &\text{ mg H}_2\text{O dans la phase mobile récupérée.} \end{aligned}$$

La différence entre la teneur en eau de deux phases était parfois difficilement décelable, surtout pour de faibles teneurs en eau. Cette difficulté remonte à la précision de la méthode, aussi bien qu'à la teneur en eau de la phase mobile et à la quantité de surface de support mise dans la colonne. La précision est d'autant meilleure que la teneur en eau de la phase mobile est élevée et que la surface spécifique du support est importante, pour que la différence entre les deux phases soit significative et dépasse la limite de détection de la méthode qui est à peu près de 20 ppm H₂O (mg H₂O/l).

Par exemple pour le SPHEROSIL XOA 200 avec une phase mobile à 330 ppm H₂O on trouve 249 ppm H₂O dans la phase mobile récupérée, c'est à dire une différence de 81 ppm H₂O (220 ml de dichlorométhane passés sur la colonne) tandis qu'avec le SPHEROSIL XOA 1000 en passant de dichlorométhane à 351 ppm H₂O on trouve 76 ppm H₂O dans le dichlorométhane récupéré, c'est à dire une différence de 275 ppm H₂O (760 ml passés sur la colonne). Pour le SPHEROSIL XOA 200 avec une phase mobile à 274 ppm H₂O on trouve 236 ppm H₂O dans la phase mobile récupérée c'est à dire une différence de 38 ppm H₂O (pas tellement significative), (330 ml passés sur la colonne). Par passage du dichlorométhane à 760 ppm H₂O sur la colonne de SPHEROSIL XOA 200 on trouve une différence de 206 ppm H₂O (180 ml passés sur la colonne).

III - AUTRES TECHNIQUES

Pour contribuer à une meilleure compréhension de l'hétérogénéité des sites des silices utilisées, pour montrer l'intérêt pratique des silices traitées thermiquement en chromatographie liquide-solide à haute performance, et pour pouvoir expliquer les changements de leurs propriétés physico-chimiques, nous avons utilisé d'autres techniques expérimentales, que nous allons décrire sommairement dans les paragraphes suivants.

III. 1 - Spectrométrie infra-rouge

Nous avons utilisé le spectrophotomètre PERKIN-ELMER type 521. C'est un appareil à double faisceau avec monochromateur à réseaux, pouvant fonctionner dans la zone qui s'étend de 4000 à 250 cm⁻¹.

Lors de l'enregistrement des spectres, le système optique est balayé par un courant d'azote. La largeur spectrale de fente varie entre 5,8 et 2,6 cm^{-1} dans le domaine 4000-2000 cm^{-1} et entre 2,5 et 1,5 cm^{-1} dans le domaine 2000-630 cm^{-1} . Lorsque l'expansion d'ordonnée est utilisée la largeur spectrale de fente peut doubler.

La cellule utilisée permet de réaliser des spectres sous vide à température ambiante et de traiter thermiquement les échantillons de 25° à 1000°C. Elle fut mise au point par MATHIEU et collaborateurs [40], modifiée par VERSAUD [41]. Sa longueur est de 50 mm. Une cellule à gaz identique placée du côté référence permet de compenser l'absorption des fentes en fluorine.

Les cellules infra-rouges sont reliées par l'intermédiaire d'une enceinte métallique et d'un piège à air liquide à un groupe de pompage, comprenant une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile. Ce groupe permet d'obtenir un vide élevé de l'ordre de 10^{-5} torr au niveau de l'échantillon.

Les échantillons solides étudiés par spectrométrie infra-rouge sont faits par compression directe de la poudre de silice, traitée thermiquement, dans une matrice métallique de 19 mm de diamètre sous une pression d'environ 360 Kilopascals (K Pa). La masse des comprimés ainsi obtenus est toujours inférieure à 25 mg.

Les spectres étaient réalisés à l'air avec les échantillons positionnés dans la cellule, puis après tirage sous vide à température ambiante pendant une heure, afin d'éliminer l'eau physisorbée. Un nouveau spectre est réalisé après que l'échantillon ait été traité thermiquement pendant deux heures à 200°C.

III. 2 - Traitements thermiques - Modification de supports

Il a été conduit sur des fractions de 3 grammes de support. Tous les traitements ont été réalisés sur du LICHROSORB SI 60, 5 μm de même lot de fabrication (N° EF 54).

La fraction de silice est placée dans une capsule en quartz. Le tout est porté dans un four PROLABO (cylindrique). La température désirée est fixée et régulée à $\pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un ensemble pyrectron (type P2C4) - thermocouple (NiCr-NiAl). Le domaine de températures étudié est de 350°C à 900°C.

Pour le traitement on procède par étapes de 50°C.

Pour chaque support modifié thermiquement, il a été rempli, (par "voie humide") une colonne de caractéristiques suivantes :

- longueur 10 cm ; diamètre interne 4,6 mm

Après traitement, les fractions de silice sont laissées à atmosphère ambiante sans précautions particulières.

Dans le cas d'analyse thermogravimétrique, effectuée sur de la silice LICHROSORB SI 60, 5 μ m, nous avons utilisé une balance UGINE EYRAUD type B 60. La fraction analysée est de l'ordre de 300 mg de support. Le traitement a eu lieu à l'air libre.

III. 3 - Mesures de surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des silices traitées thermiquement ont été déterminées par une méthode chromatographique dynamique sur un appareillage mis au point par S.J. TEICHNER et coll. |42| .

Le principe de la détermination est le suivant : on mesure la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon maintenu à une température appropriée, non plus par une mesure de variation de volume ou de masse en fonction de la pression, mais par une mesure de variation de concentration de l'adsorbat contenu dans un gaz porteur |42| .

Dans ce cas, le gaz utilisé est un mélange N₂-hélium à 3% d'azote dans l'hélium. Toutes les manipulations sont faites à la température de l'azote liquide (77,4° K), seul l'azote peut, dans ces conditions être retenu par le solide.

L'appareillage est caractérisé par une symétrie parfaite du circuit référence et du circuit mesure ce qui permet d'éliminer des adsorptions du gaz sur les parois en verre et d'annuler des variations de débits dues à un changement de pression ou de température.

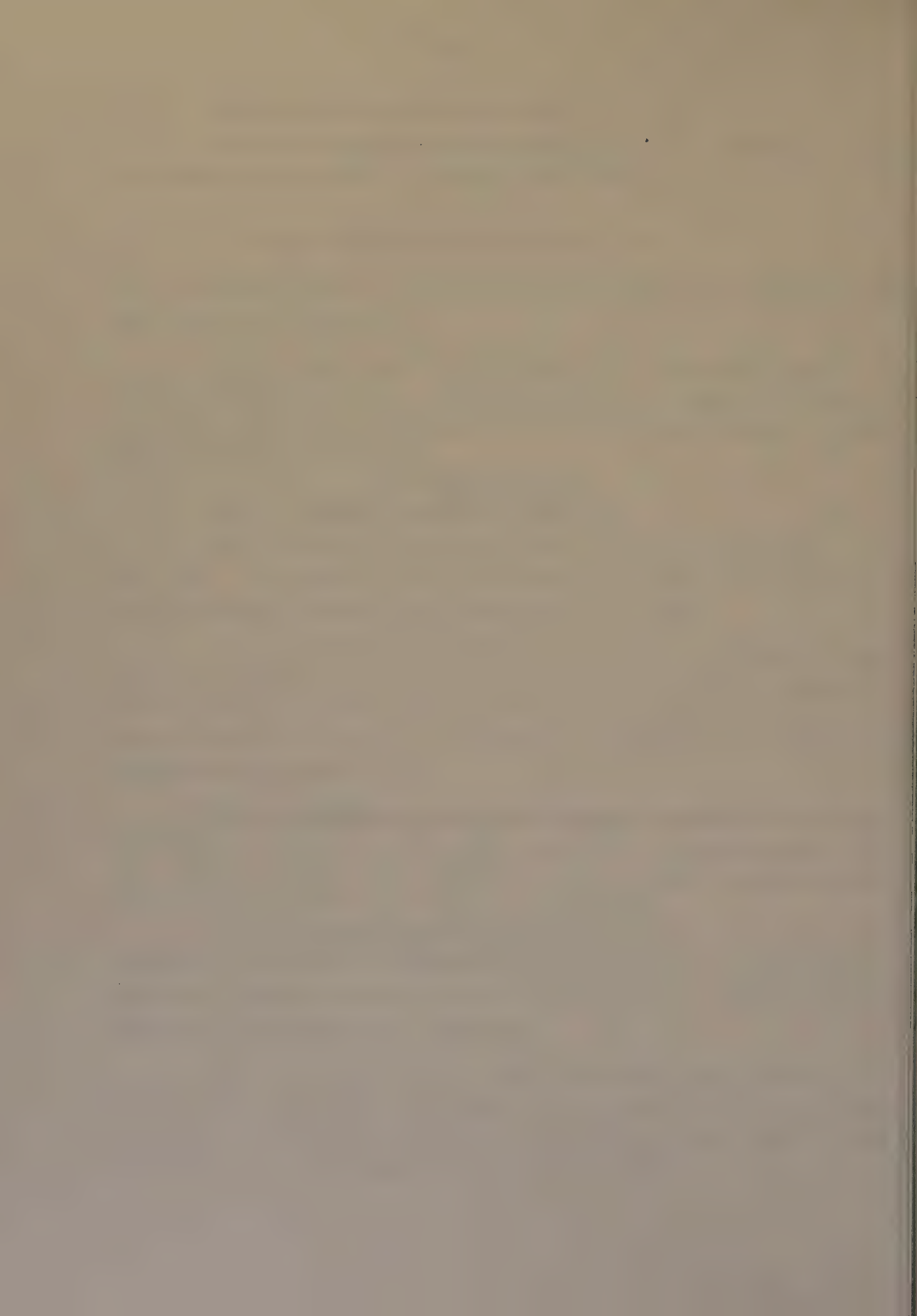
La grande sensibilité du détecteur de conductivité thermique permet de mesurer des surfaces développées égales ou supérieures à 0,2 m². Dans notre cas, les mesures ont été faites sur des masses d'échantillons de 30 mg à 150 mg suivant la surface spécifique des silices analysées.

CHAPITRE II

- ETUDE DE LA FIXATION DE L'EAU SUR DIFFERENTES SILICES -

et

INFLUENCE DE L'ACTIVITE DES SILICES EN
CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-SOLIDE
EN COLONNE



En chromatographie liquide-solide (LSC), la teneur en eau de l'adsorbant a un rôle critique. Différents auteurs signalent l'intérêt de travailler avec une silice additionnée d'une certaine quantité d'eau pour optimiser la capacité linéaire (la capacité linéaire est définie comme le poids d'échantillon par gramme d'adsorbant qui produit une variation de 10% du volume de rétention spécifique V_R^0 d'un composé étalon, par rapport au volume de rétention constant observé pour de plus petites quantités d'échantillon), ainsi que l'efficacité de la colonne [34-p.177 ; 39-p.88].

Beaucoup plus important est le fait que la composition en eau de la phase stationnaire doit être maintenue constante pour avoir des séparations reproductibles. En effet, la teneur en eau de l'adsorbant affecte de façon significative la valeur de k' , le facteur de capacité du soluté. Il importe donc de travailler toujours avec une teneur en eau fixe dans les phases stationnaire et mobile, autrement dit à "un état d'activation" contrôlé de la colonne.

Le principal objectif de ce chapitre est de mieux faire connaître ce problème de l'activation ainsi que les paramètres permettant de le contrôler. A partir d'une phase mobile comportant une certaine quantité d'eau, il faudra pouvoir préciser quelle quantité d'eau se fixe sur une colonne de silice donnée et en combien de temps s'établit l'équilibre.

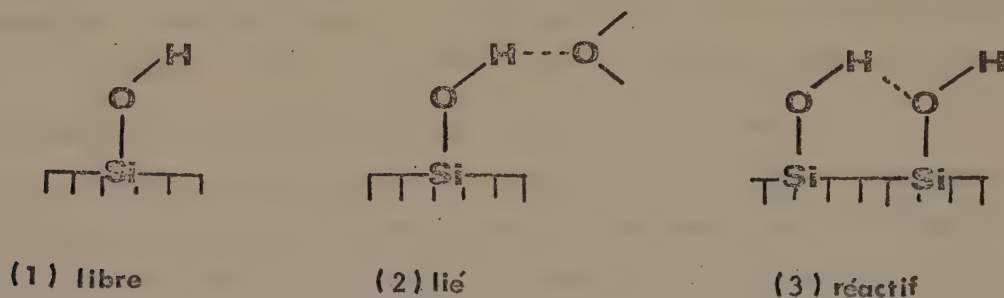
Dans cette optique, il était également intéressant d'étudier la variation de l'état d'activation des silices utilisées en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère en traçant les isothermes d'adsorption d'eau correspondants. En effet, ces renseignements quantitatifs doivent permettre de mieux comparer les comportements des différentes silices dont le type et les paramètres géométriques - surface spécifique et diamètre de pore en particulier - interviennent de façon significative.

Pour ce faire, nous avons étudié sept silices différant par leur surface spécifique et diamètre de pore aussi bien que par la nature chimique de leur surface qui dépend éventuellement de la méthode de préparation initiale et du traitement subséquent.

Trois de ces silices sont de fine granulométrie (5 μ m) : LICHROSORB SI 60 , SI 100 (MERCK) et PARTISIL 5 (REEVE ANGEL), et les quatre autres sont de granulométrie moyenne (10 - 40 μ m): SPHEROSIL XOA 1000 , XOA 600 , XOA 400 et XOA 200 (RHÔNE-PROGIL).

De nombreux travaux ont été réalisés sur la structure des silices, en particulier ceux de KISELEV [43], HALPAAP [44,45], SNYDER [46,47] bien connus des chromatographistes; néanmoins, dans l'étude de la fixation de l'eau sur la silice il convient d'être prudent dans la description de modèles traduisant les différents types de groupements -OH "actifs" rencontrés dans les silices et surtout les différentes interactions entre l'eau et ces groupements.

Dans une étude précédente réalisée au laboratoire, VIRICEL [33] avait adopté le modèle simplifié proposé par SNYDER [39-p.157] et qui est reproduit ci-dessous. Il caractérise pour les silices utilisées les différents groupements hydroxyles situés en surface. Les groupements (1) à (3) varieraient selon leur mode de préparation [48,49] .



Parmi ces groupements -OH de la surface des silices, ceux où l'oxygène est déjà engagé dans une autre liaison sont les plus actifs, car leur proton acide est alors plus mobile.

La structure géométrique aura une importance sur le nombre de ces groupements, mais également sur le rapport entre "sites réactifs" et "sites libres". Le nombre de groupements sera fonction éventuellement de la surface spécifique du type de silice étudié, le rapport "sites réactifs-sites libres" serait influencé par son diamètre de pores Φ_p . C'est ainsi que les silices à faibles valeurs de Φ_p (20 Å) montreraient une prépondérance des silanols du type (2) et (3) tandis que celles à valeurs de Φ_p élevées auraient des silanols libres [50,44] .

Dans le chapitre suivant où nous présentons une étude par spectrométrie infra-rouge nous reviendrons de façon plus approfondie sur l'interprétation de la nature de ces différents sites -OH et de leur interaction avec l'eau.

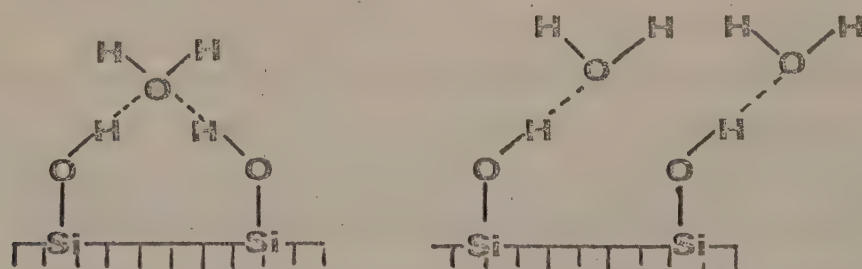
Dans ce chapitre nous nous limiterons à insister sur le fait que selon la silice utilisée, intrinsèquement, on pourra rencontrer de grandes différences d'activité en adsorption.

Du point de vue pratique en chromatographie d'adsorption, des activités trop élevées ou trop faibles pourront être gênantes, aussi il importe de contrôler ce facteur ; ici intervient le rôle de l'eau. D'autres désactivants que l'eau peuvent être utilisés tels le glycol, la glycérine, et l'alcool polyvinylique [44]. Certains auteurs ont montré que l'utilisation d'alcool à la place de l'eau ne conduit pas à des séparations équivalentes [51,52].

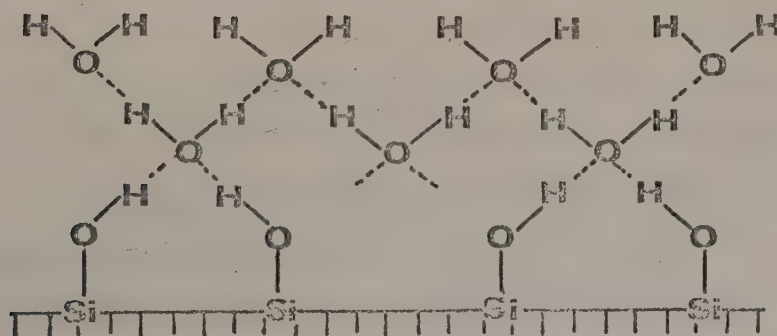
D'après ce qui a été vu précédemment la structure géométrique d'une silice est un facteur important qui intervient sur la prise de l'eau. Par exemple dans le cas de recouvrement à l'intérieur des pores, on doit admettre que ceux qui ont l'énergie la plus élevée seront préférés ; c'est ainsi qu'à faible humidité relative, le gel de silice à pores étroits est celui qui prend le plus d'eau, alors qu'à forte humidité relative celui qui accepte le plus d'eau est celui qui a le volume poreux le plus grand.

Comment sont fixées les molécules d'eau ?

Les liaisons des molécules d'eau aux groupes silanols ont été discutées par plusieurs chercheurs [45,53,37]. Là encore on ne peut donner qu'un modèle simplifié. En s'appuyant sur des travaux antérieurs en particulier ceux réalisés par spectrométrie infra-rouge [67,68], les Japonais KAGIYA, SUMIDA et TACHI [53] ont supposé que les groupements hydroxyles fixent l'eau en monocouche à raison d'une molécule d'eau sur un ou deux groupements hydroxyles :



ou en multicouches de la façon suivante :



Au laboratoire ce modèle a déjà été utilisé par VIRICEL et GONNET [37] dans une étude de l'influence de l'eau sur l'activité d'un gel de silice MERCK 60 F₂₅₄.

Dans notre travail, où comme nous l'avons déjà dit, une étude spectrométrique dans l'infra-rouge a pu être conduite, nous avons rediscuté le mode de fixation de l'eau; les résultats sont exposés dans le chapitre suivant.

Dans le présent chapitre nous nous limitons au fait bien acquis qu'en chromatographie liquide-solide, la teneur en eau de l'adsorbant joue un rôle extrêmement important et l'addition d'eau est souvent nécessaire pour "neutraliser" les sites trop actifs.

D'après SNYDER [34-p.177], la quantité d'eau optimum en chromatographie liquide-solide est donnée en général de 50 à 100 % de la monocouche, ce qui correspond de 0,02 à 0,04 g d'eau par 100 m² de la surface de l'adsorbant. Cette quantité d'eau peut être additionnée à la silice avant remplissage de la colonne ou elle peut être ajustée dans la colonne par l'intermédiaire de la phase mobile (cette dernière technique est obligatoire dans le cas de remplissage par "voie humide").

Comment se traduit l'influence de l'eau ?

Ainsi il est bien établi [54,55,35,52] qu'en chromatographie liquide à haute performance il faut travailler avec des solvants modifiés par l'eau ou un autre composé polaire (méthanol, isopropanol...). Or l'augmentation de la teneur en eau ou d'un autre composé polaire (alcool) dans la phase mobile entraîne [56] un accroissement de cet additif dans la phase stationnaire jusqu'à ce que tous les pores en soient remplis. Le système chromatographique change continuellement à partir d'un système d'adsorption jusqu'à un système de partage. De même cette augmentation en eau ou autre composant polaire va modifier les facteurs de capacité k' des différents solutés. On observe un passage par un minimum [57] dans l'évolution de k' en fonction de la concentration du désactivant. Ceci montre bien l'importance du contrôle exact de la teneur en eau d'un système chromatographique sur silice.

BERRY et ENGELHARDT [35] indiquent qu'une teneur en eau assez élevée permet une meilleure reproductibilité des séparations. En fait ceci dépendra du problème traité et aussi de l'affinité pour l'eau du solvant utilisé.

La teneur en eau peut avoir également une influence sur la forme des pics chromatographiques. Les auteurs précédents [35] ont trouvé une

diminution de l'asymétrie des pics avec l'augmentation de la teneur en eau dans la phase mobile. D'autres auteurs [55] ont montré l'existence d'une asymétrie frontale pour de faibles teneurs (0,02 à 0,05 %) en alcool dans la phase mobile. Cette asymétrie est réduite de façon significative pour les concentrations plus élevées en composant polaire (méthanol ou propanol-2) dans la phase mobile.

Avant de discuter nos résultats, nous allons rappeler quelques notions théoriques que nous utilisons ultérieurement pour montrer l'effet de l'eau sur les silices étudiées différant par leurs propriétés physico-chimiques.

II. 1 - RAPPELS THEORIQUES

II. 1.1 - Rétention du soluté en colonne : facteur de capacité k'

Le facteur de capacité est donné par le rapport :

$$k' = \frac{V_r - V_o}{V_o} = \frac{t_r - t_o}{t_o} \quad (1)$$

V_r , t_r sont respectivement le volume et le temps de rétention du soluté.

V_o , t_o sont respectivement le volume et le temps de rétention d'un composé non retenu.

Le facteur de capacité k' est également relié au coefficient de partage K .

$$k' = \frac{\text{quantité de soluté dans la phase stationnaire}}{\text{quantité de soluté dans la phase mobile}} = K \frac{V_s}{V_m} \quad (2)$$

V_s et V_m sont respectivement les volumes des phases stationnaire et mobile.

En chromatographie liquide-solide cette dernière relation s'exprime de la façon suivante :

$$k' = K \frac{W}{V_o} \quad (3)$$

W est le poids de l'adsorbant en gramme, V_o est le volume mort de la colonne en ml.

II. 1.2 - Résolution chromatographique R_s

La résolution chromatographique est une grandeur exprimant l'aptitude d'un système chromatographique à réaliser une séparation entre deux ou plusieurs composés.

En pratique et sur le chromatogramme lui-même, deux grandeurs sont utilisées pour estimer le degré de séparation de deux composés voisins :

- $\Delta t_r = t_{rB} - t_{rA}$ c'est la distance entre les sommets des deux pics chromatographiques, t_{rA} et t_{rB} sont les temps de rétention des deux solutés voisins A et B.

- la largeur de deux pics W_A et W_B .

La résolution R_{sAB} des solutés A et B s'exprime de la façon suivante :

$$R_{sAB} = \frac{2 (t_{rB} - t_{rA})}{W_A + W_B} \quad (4)$$

Si les deux pics sont gaussiens et suffisamment proches pour avoir la même largeur W , on a : $\sigma_A = \sigma_B = W/4$ où σ_A et σ_B sont les écarts types des courbes gaussiennes d'élution ; l'expression (4) devient :

$$R_{sAB} = \frac{\Delta t_r}{W} \quad (5)$$

Ainsi écrite, la résolution R_s n'apporte aucun renseignement sur les facteurs expérimentaux contribuant à l'obtention d'une séparation.

Une autre relation proposée par PURNELL [66] formule la résolution en fonction des différents paramètres jouant dans la séparation d'un système chromatographique et s'écrit sous la forme :

$$R_s = 1/4 \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1+k'_2} \right) N^{1/2} \quad (6)$$

Dans cette relation :

- k'_2 représente le facteur de capacité du composé le plus retenu, ce facteur a été défini au paragraphe (II.1.1).
- α est le facteur de sélectivité du système chromatographique.
- N est l'efficacité de la colonne ou encore le nombre de plateaux théoriques. N est défini dans le paragraphe suivant.

Cette expression (6) montre que la résolution exprimée de cette façon dépend de trois termes qui sont :

- un terme efficacité fonction de N
- un terme vitesse de migration dépendant de k'
- un terme sélectivité dépendant de α .

II. 1.3 - Sélectivité

La sélectivité représente l'aptitude des phases mobile et stationnaire à séparer deux composés voisins. α est défini comme le rapport des coefficients de partage K_1 et K_2 de deux composés voisins.

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{r2} - t_o}{t_{r1} - t_o} \quad (7) \quad \text{avec } \alpha \geq 1$$

Lorsque les énergies libres de distribution sont identiques $\alpha = 1$ la résolution est nulle. Les composés ne peuvent être séparés quel que soit le nombre de plateaux théoriques de la colonne. Leur séparation ne devient possible qu'en choisissant un autre couple de phases mobile et stationnaire capable de créer des interactions sélectives entre les solutés.

II. 1.4 - Efficacité - Hauteur équivalente à un plateau théorique H.E.P.T.

L'efficacité d'une colonne s'exprime par la hauteur équivalente à un plateau théorique. En assimilant les pics d'élution à une courbe de Gauss, la théorie des plateaux montre que :

$$H = \frac{L}{N} = L \left(\frac{\sigma}{t_r} \right)^2 = \frac{\sigma^2}{L} \quad (8)$$

σ , l'écart type peut être calculé en prenant la demi-largeur aux 3/5^{èmes} de la hauteur du pic chromatographique :

$$N = \left(\frac{t_r}{\sigma} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_r}{W} \right)^2 \quad (9)$$

La théorie des plateaux n'est qu'une simplification de ce qui se passe véritablement pendant le passage du soluté à l'intérieur de la colonne en raison des phénomènes plus ou moins importants qui se produisent à l'intérieur des phases et des grains du support.

La théorie classique de la dispersion des pics chromatographiques sur colonne développée par VAN DEEMPTER [14], GOLAY [58], JONES [59] est traduite par la relation donnant H.E.P.T. en fonction de la vitesse de la phase mobile :

$$H = A + B/u + Cu \quad (10)$$

La hauteur de plateau est la somme d'une série de termes qui sont chacun le résultat d'un mécanisme de dispersion.

Le terme A est la contribution à l'élargissement de bande résultant de la diffusion turbulente du soluté dans la phase mobile.

$$A = 2 \lambda d_p \quad (11)$$

λ est le facteur correctif exprimant les irrégularités du remplissage de la colonne (fonction de la taille et de la forme des grains de support), il est de l'ordre de 0,5 et d_p le diamètre moyen des particules.

Pour minimiser les variations locales de vitesse d'écoulement de la phase mobile, il faut rendre le remplissage aussi uniforme que possible, c'est pourquoi certains fabricants proposent l'utilisation de grains de support sphériques et de même diamètre (ou de granulométrie aussi serrée que possible).

Le terme B/u est la contribution à l'élargissement de bande de la diffusion longitudinale du soluté dans la phase mobile.

$$B = 2 D_m \quad (12)$$

D_m représente le coefficient de diffusion du soluté dans la phase mobile. Mais à l'intérieur d'un liquide, les forces intermoléculaires sont suffisamment fortes pour limiter la diffusion ; en effet, les coefficients de diffusion sont 10^5 fois plus faibles à l'intérieur des liquides qu'à l'intérieur des gaz. D_m est de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. En chromatographie en phase liquide la participation de la diffusion moléculaire à l'expression de la H.E.P.T. est donc négligeable car le terme B/u est peu différent de zéro.

Bien que le terme de diffusion longitudinale ne joue aucun rôle pratique dans l'élargissement des pics chromatographiques, la très faible valeur des coefficients de diffusion impose cependant de limiter au maximum les volumes morts entre injecteur-colonne et colonne-détecteur.

Le dernier terme C_u est la contribution à l'élargissement de bande de la non atteinte de l'équilibre de partage global du soluté entre les deux phases même si cet équilibre thermodynamique est réalisé localement au voisinage de l'interface des deux phases. En fait c'est la somme de deux termes $C_s + C_m$. C_s est la contribution à l'élargissement du pic de la résistance au transfert de masse dans la phase stationnaire, et C_m la contribution due à la résistance au transfert de masse de la phase mobile.

Les formes de résistance au transfert de masse sont variées :

- diffusion du soluté dans le liquide vecteur emprisonné et stagnant à l'intérieur des pores de grains de support.

- Vitesse lente d'adsorption et de désorption du soluté sur la surface d'adsorbant.

- Diffusion du soluté dans une trop grande épaisseur de film liquide stationnaire enrobant les grains du support (dans le cas de chromatographie de partage).

La minimisation de la contribution du terme C_s peut être faite en maintenant un film fin et uniforme de phase stationnaire sur les grains de support. Celle du terme C_m peut l'être en utilisant de très fines granulométries, d'où la naissance des supports performants qui sont :

- Supports entièrement poreux de très faible diamètre $< 10 \mu$.
- Supports pelliculaires de diamètre égal à $30-50 \mu$.

En résumé la diffusion turbulente, la diffusion moléculaire et la résistance au transfert de masse sont les trois sources d'élargissement de la bande chromatographique.

SNYDER [60] a montré que pour des vitesses linéaires $0,2 < u < 2 \text{ cm/s}$ l'équation de VAN DEEMPTER en chromatographie en phase liquide s'écrivait :

$$H = A + C_u \quad (13)$$

En fait du point de vue pratique pour une large gamme de débit l'équation :

$$H = DU^n \quad (14)$$

(D étant une constante pour une colonne donnée et $0 < n < 1$) traduit mieux la dépendance expérimentale de H en fonction de u : [61].

Un autre paramètre important est la taille des grains et à ce sujet sur le plan pratique, on peut utiliser la relation de SNYDER [62] :

$$H = D_0 \cdot d_p^x \quad (15)$$

D_0 étant une constante et x se situant entre 0,8 et 1,8 selon le type de particules et leurs grosseurs.

II. 2 - ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'EAU PAR DIFFERENTES SILICES A PARTIR DES PHASES GAZEUSES.

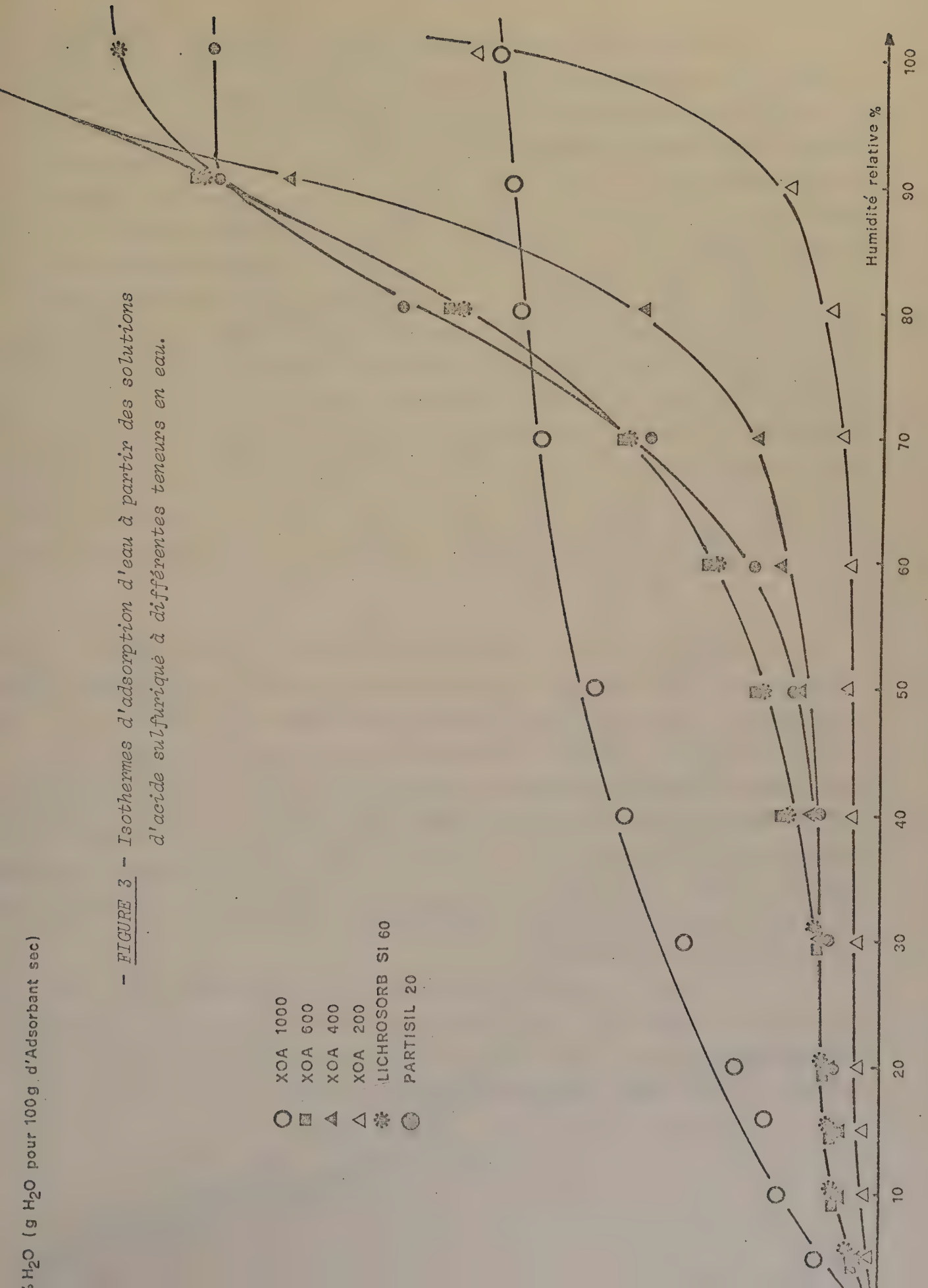
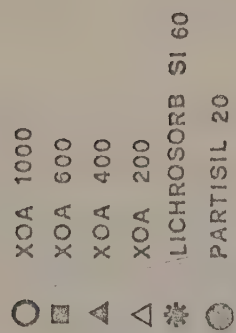
L'activité d'un adsorbant diminue lorsque sa teneur en eau physiosorbée augmente. Cette teneur en eau dépend de l'humidité ambiante et de la nature hygroscopique de la silice. C'est pourquoi nous avons étudié préalablement la variation de l'activité des silices utilisées en fonction de l'humidité relative de l'enceinte dans laquelle elles sont conditionnées.

Pour obtenir un taux d'humidité relative convenable, on fait appel à des solutions d'acide sulfurique (voir chapitre I) ou à des solutions de sels [64,38,65]. Dans une étude faite au laboratoire [33] il a été trouvé que la quantité adsorbée par la même silice dans des conditions identiques était beaucoup plus faible par utilisation de solutions de sels que par celle de solutions d'acide sulfurique. M. VIRICEL suppose que ceci vient de la difficulté d'avoir exactement la forme hydratée voulue pour les sels. Aussi avons-nous choisi les mélanges eau-acide sulfurique pour conditionner nos silices.

Un adsorbant sec, exposé à une certaine humidité, fixe une certaine quantité d'eau jusqu'à l'obtention d'une teneur en équilibre avec la teneur en eau de l'atmosphère ambiante. L'isotherme d'adsorption de l'eau pour un adsorbant traduit la relation entre la teneur en eau de l'adsorbant à l'équilibre (exprimée en gramme d'eau par gramme de support sec) et le degré d'humidité ambiante (en %). La technique d'obtention de ces isothermes pour les silices étudiées a été décrite précédemment (chapitre I).

Les isothermes d'adsorption de l'eau à partir de phase gazeuse ont été établis pour six silices qui diffèrent éventuellement par la nature chimique de leur surface (nombre de groupes hydroxyles par unité de surface) ainsi que par leur structure géométrique (surface et porosité). Ces isothermes sont représentés sur la figure 3.

- FIGURE 3 - Isothermes d'adsorption d'eau à partir des solutions d'acide sulfurique à différentes teneurs en eau.



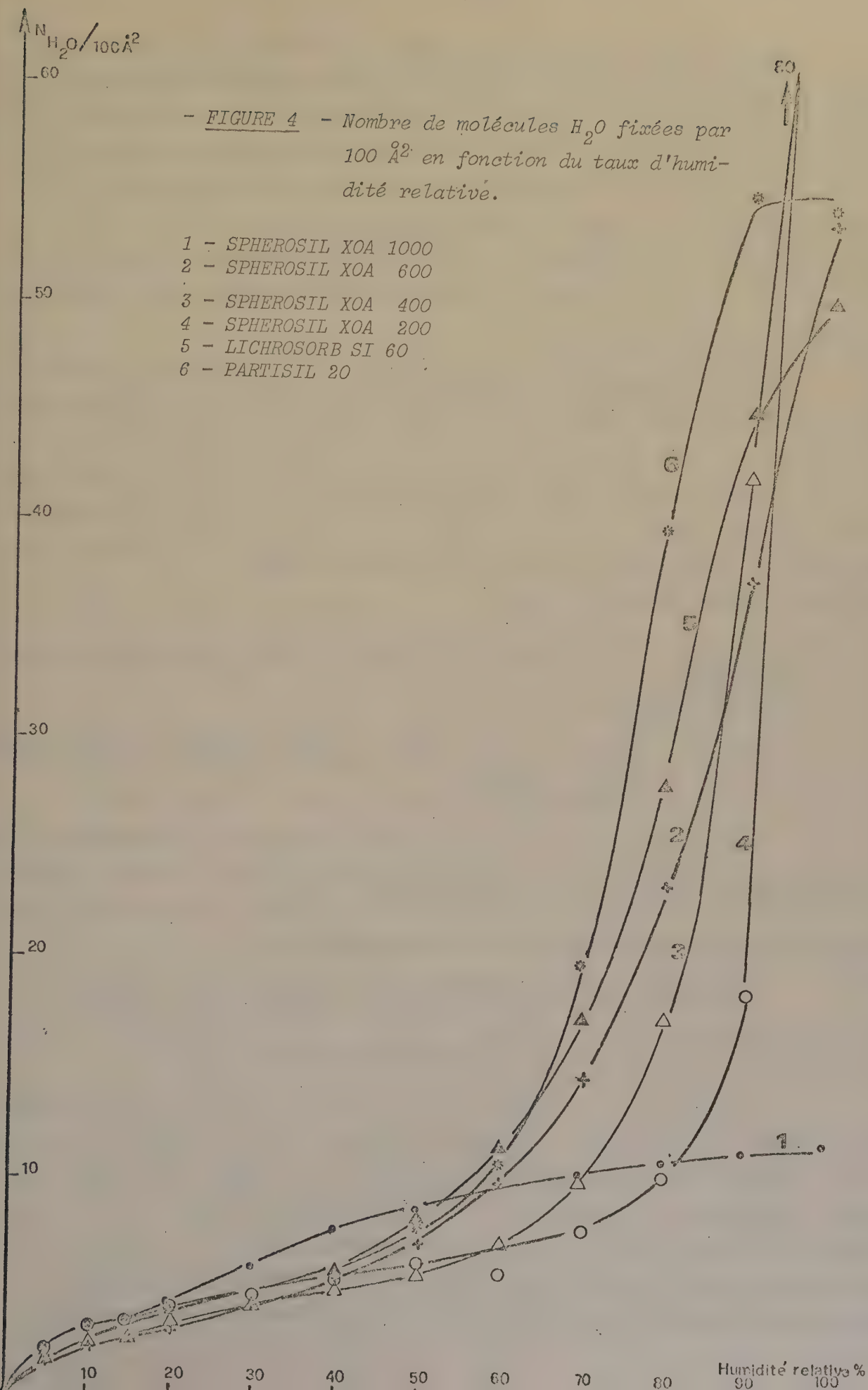
L'observation de ces isothermes permet de faire les remarques suivantes : on peut noter tout d'abord que le LICHROSORB SI 60 ($s = 500 \text{ m}^2/\text{g}$, $\phi_p = 60 \text{ \AA}$) et le SPHEROSIL XOA 600 ($s = 600 \text{ m}^2/\text{g}$, $\phi_p = 70 \text{ \AA}$) qui ont une surface spécifique et un diamètre de pores du même ordre de grandeur, se comportent sensiblement de la même façon quant à la prise d'eau à partir de phase vapeur jusqu'à une humidité relative de 90%. Ceci semblerait montrer que la nature chimique des deux surfaces est à peu près la même. Cependant si l'on trace les mêmes isothermes d'adsorption en portant non plus la teneur en eau en g d'eau/g d'adsorbant sec mais en nombre de molécules d'eau fixé par $100 \text{ \AA}^2$ de surface d'adsorbant (figure 4), on peut voir que la courbe représentant le LICHROSORB SI 60 reste constamment au-dessus de l'isotherme du SPHEROSIL XOA 600 bien que l'influence de la surface spécifique soit dans ce cas éliminée. Le LICHROSORB SI 60 semble donc montrer une affinité plus grande vis à vis de l'eau que le SPHEROSIL XOA 600 et ceci jusqu'à une humidité relative de 90 %. Au-delà de cette valeur, ce dernier fixe plus d'eau que le SI 60, la différence étant de 20% en H_2O à 100% d'humidité relative. Ceci doit résulter du fait que le SPHEROSIL XOA 600 possède un volume poreux plus grand que celui du LICHROSORB SI 60 [44].

Le SPHEROSIL XOA 1000 ($s = 1096 \text{ m}^2/\text{g}$; $\phi = 18 \text{ \AA}$) fixe bien plus d'eau que toutes les autres silices jusqu'à une humidité relative de 50% environ et ceci dans un rapport supérieur à celui de leur surface respective. Ceci peut être attribué au fait qu'il possède le diamètre de pores le plus étroit [44]. A une forte humidité relative (supérieure à 50%), il fixe moins d'eau que le SPHEROSIL XOA 600, le PARTISIL 20 et le LICHROSORB SI 60 puisque son volume poreux est nettement inférieur à celui de ces dernières silices (SPHEROSIL XOA 1000, $V_p = 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$). Jusqu'à 70 % environ d'humidité relative le SPHEROSIL XOA 1000 fixe plus d'eau que le SPHEROSIL XOA 400 et moins au-delà de cette humidité relative, ceci pour les mêmes raisons.

Il en est de même si on compare les SPHEROSILS XOA 1000 et XOA 200. Ce dernier se révèle, avec ses larges pores, moins actif mais pour les humidités relatives supérieures à 80 %, son volume de pores supérieur ($V_p = 1,04 \text{ cm}^3/\text{g}$) entraîne un comportement identique à celui des SPHEROSILS XOA 600 et XOA 400.

- FIGURE 4 - Nombre de molécules H_2O fixées par $100 \text{ \AA}^2$ en fonction du taux d'humidité relative.

- 1 - SPHEROSIL XOA 1000
- 2 - SPHEROSIL XOA 600
- 3 - SPHEROSIL XOA 400
- 4 - SPHEROSIL XOA 200
- 5 - LICHROSORB SI 60
- 6 - PARTISIL 20



Finalement, le comportement général observé pour ces différentes silices jusqu'à une humidité relative de 60-70% se traduit par une activité d'autant plus grande que les diamètres de pores sont plus faibles. Ceci serait en accord avec les hypothèses formulées par SNYDER [39-p.159] selon lesquelles les silices à larges pores comportent surtout des groupements hydroxyles libres tandis que celles à pores fins comportent surtout des groupements hydroxyles liés et réactifs. Si on considère [39-p.162] que les groupements hydroxyles les plus forts pour l'adsorption sont les "réactifs" on aura dans l'ordre croissant "lié", "libre", "réactif".

Par contre, pour les fortes humidités relatives, c'est le volume poreux qui devient le facteur prépondérant dans le contrôle de la quantité d'eau fixée [44].

Dans le cadre actuel de ce travail, nous ne pouvons certifier cette différenciation de sites. Ce phénomène peut être traduit de façon plus large en disant qu'il y a différences d'énergie de surface entre ces silices sans en préciser exactement la nature.

II. 3 - ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'EAU A PARTIR DE LA PHASE MOBILE EN CHROMATOGRAPHIE EN COLONNE

II. 3.1. - Etat d'activation de la colonne régénérée avec une phase mobile anhydre.

Avant d'entreprendre les tracés d'isothermes dans ces nouvelles conditions, il était important de savoir si la colonne de silice étudiée, traitée avec un volume suffisant de phase mobile anhydre, contenait une phase stationnaire véritablement débarrassée de toute trace d'eau physisorbée.

Nous allons décrire la méthode utilisée dans ce but. Pour avoir les meilleures garanties sur cette méthode, la série d'essais correspondants a été réalisée avec l'adsorbant le plus actif : le SPHEROSIL XOA 1000.

Le principe de la méthode est le suivant : 1 lot de silice (SPHEROSIL XOA 1000) est conditionné à l'humidité ambiante. Sur une première fraction de ce lot, on réalise un dosage KARL-FISCHER suivant une méthode adaptée pour les solides (décrite dans le chapitre I); la deuxième fraction du lot de silice sert à remplir une colonne par voie sèche. On fait passer dans cette colonne une phase mobile initialement "anhydre" jusqu'à obtention de l'équilibre. On dose alors la quantité d'eau présente dans la totalité de la phase mobile ayant passé dans la colonne.

Toutes ces manipulations : dosages de l'eau dans les échantillons solides de SPHEROSIL XOA 1000, remplissage de la colonne par voie sèche, régénération de la colonne avec la phase "anhydre" et dosages d'eau dans le dichlorométhane récupéré ont été réalisées dans la même journée pour minimiser au maximum les erreurs sur les dosages d'eau.

La méthode directe de KARL-FISCHER pour les solides a été appliquée à trois échantillons de 200 mg de SPHEROSIL XOA 1000. La teneur en eau obtenue pour ces échantillons est de 15,6 % en poids.

Dans le deuxième cas, le volume de dichlorométhane nécessaire pour obtenir l'équilibre entre la phase mobile de CH_2Cl_2 "anhydre" et la colonne de SPHEROSIL XOA 1000 est de 1420 ml. La quantité d'eau dosée dans ce volume est de 734 ppm, ce qui correspond à un déplacement de 1042 mg de H_2O de la colonne. On détermine alors la teneur en eau initiale de la silice qui est de 14,6 % en poids.

Compte-tenu de l'incertitude sur la méthode de dosage de l'eau, il y a peu de différence entre les valeurs obtenues pour les deux méthodes. Aussi peut-on admettre que le dichlorométhane anhydre a pratiquement déplacé toute l'eau initialement présente sur la silice. Le résultat est l'obtention de l'adsorbant dans son état le plus actif. Cet état sera considéré comme état initial ou "état 0" dans les expériences qui vont suivre. Dans tous les cas où l'on voudra déterminer la quantité d'eau fixée par une silice, celle-ci sera d'abord traitée selon la technique décrite précédemment de façon à se trouver à cet état initial.

II. 3.2 - Activation et désactivation de la colonne

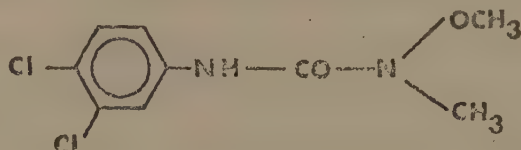
Dans tout ce qui suit, les colonnes utilisées ont toutes été remplies par "voie humide" (voir chapitre I) puis "régénérées" avec une phase mobile de dichlorométhane "anhydre".

Si on fait passer sur une silice traitée de cette façon, une phase mobile de teneur en eau fixe, un état d'équilibre est atteint au bout d'un certain temps, état d'équilibre entre la teneur en eau de la phase mobile et teneur en eau de l'adsorbant. Cet équilibre est différent suivant la quantité d'eau contenue dans la phase mobile.

Après passage dans la colonne d'un volume de dichlorométhane "anhydre" tel que l'équilibre de désorption soit atteint, le dosage de l'eau dans ce solvant permet de déterminer la quantité d'eau fixée sur la colonne et

correspondant à l'équilibre.

L'obtention de l'équilibre d'activation ou de désactivation est contrôlée par la valeur du k' d'un soluté qui demeure constant lorsque l'équilibre est atteint. Dans tous les cas où le dichlorométhane est utilisé comme phase mobile le soluté choisi est le linuron, un herbicide de la famille des urées substituées :



II. 3. 3 - Isothermes d'adsorption d'eau à partir de la phase mobile

Les isothermes d'adsorption d'eau ont été établis à partir de phases mobiles dichlorométhane + eau. Ils sont représentés sur la figure 5 pour différentes silices. Ces isothermes donnent une idée globale de comportement de la colonne mais ne permettent pas une comparaison correcte des silices. Il est plus logique dans ce cas de ramener la quantité d'eau fixée par l'adsorbant non plus à 1 gramme de support mais à 100 m^2 ou 100 Å^2 de surface ainsi qu'il est indiqué dans les tableaux II, III, IV, V, VI, VII et VIII.

TABLEAU II - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m^2 et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å^2 ($N_{\text{H}_2\text{O}} / 100 \text{ Å}^2$) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du SPHEROSIL 1000.

ppm H_2O dans la phase mobile	350	670	900	1010	1380	1750	1890
mg $\text{H}_2\text{O} / 100 \text{ m}^2$	3,4	4,8	5,8	7,2	12,3	17,7	19,7
$N_{\text{H}_2\text{O}} / 100 \text{ Å}^2$	1,16	1,61	1,95	2,41	4,12	5,28	6,62

TABLEAU III - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m^2 et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å^2 ($N_{\text{H}_2\text{O}} / 100 \text{ Å}^2$) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du SPHEROSIL XOA 600.

ppm H_2O dans la phase mobile	190	290	400	900	1200	1840
mg $\text{H}_2\text{O} / 100 \text{ m}^2$	1,0	2,1	2,8	9,3	22,5	28,3
$N_{\text{H}_2\text{O}} / 100 \text{ Å}^2$	0,33	0,72	0,95	3,12	8,52	9,47

TABLEAU IV - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m² et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} /100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du SPHEROSIL XOA 400.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	220	300	480	795	940	1024	1580	1820
mg H ₂ O/100 m ²	2,3	2,5	3,2	8,6	9,0	11,1	24,3	38,7
N _{H₂O} /100 Å ²	0,79	0,86	1,07	2,87	3,02	3,74	8,12	12,94

TABLEAU V - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m² et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} /100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du SPHEROSIL XOA 200.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	270	330	570	760	1000	1216	1440	1880
mg H ₂ O/100 m ²	2,4	3,5	4,7	7,3	10,8	10,0	9,0	27,3
N _{H₂O} /100 Å ²	0,80	1,17	1,57	2,44	3,61	3,34	3,01	9,09

TABLEAU VI - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m² et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} /100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du LICHROSORB SI 60.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	280	340	630	900	1260	1340	1860
mg H ₂ O/100 m ²	2,6	6,4	10,4	9,4	10,8	20,4	27,0
N _{H₂O} /100 Å ²	0,86	2,14	3,47	3,14	3,61	6,82	9,03

TABLEAU VII - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m² et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} /100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du LICHROSORB SI 100

ppm H ₂ O dans la phase mobile	320	420	740	1100	1270	1490	2010
mg H ₂ O/100 m ²	4,0	2,2	3,0	2,5	5,2	8,0	21,5
N _{H₂O} /100 Å ²	1,33	0,75	1,00	0,84	1,75	2,67	7,19

TABLEAU VIII - Masse (en mg) d'eau fixée par 100 m² et nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} /100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à différentes teneurs en eau. Cas du PARTISIL 5.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	290	440	586	750	900	1180	1300	1860
mg H ₂ O/100 m ²	2,0	2,7	6,0	3,7	7,5	15,0	14,5	37,0
N _{H₂O} /100 Å ²	0,67	0,92	2,00	1,25	2,50	5,01	4,84	12,37

Dans ces tableaux, les valeurs données ne sont pas rigoureuses. En effet, il faut tenir compte de la précision avec laquelle sont déterminées les surfaces spécifiques de toutes les silices étudiées. Sur ces valeurs interviennent aussi la précision de la détermination de la masse du support dans la colonne ainsi que celle du dosage d'eau sur ce même support. Elles sont néanmoins significatives pour l'étude entreprise. Les différences de fixation d'eau que l'on peut observer selon les types de silice seront discutées par la suite dans le cadre de leur influence sur les paramètres chromatographiques.

II. 4 - ASPECT CINETIQUE DE L'ACTIVATION (DESORPTION D'EAU) ET DE LA DESACTIVATION (ADSORPTION D'EAU)

Pour une même silice, le volume de phase mobile "anhydre" nécessaire pour ramener la colonne à son état d'activité initiale augmente avec la teneur en eau fixée sur l'adsorbant (figure 6).

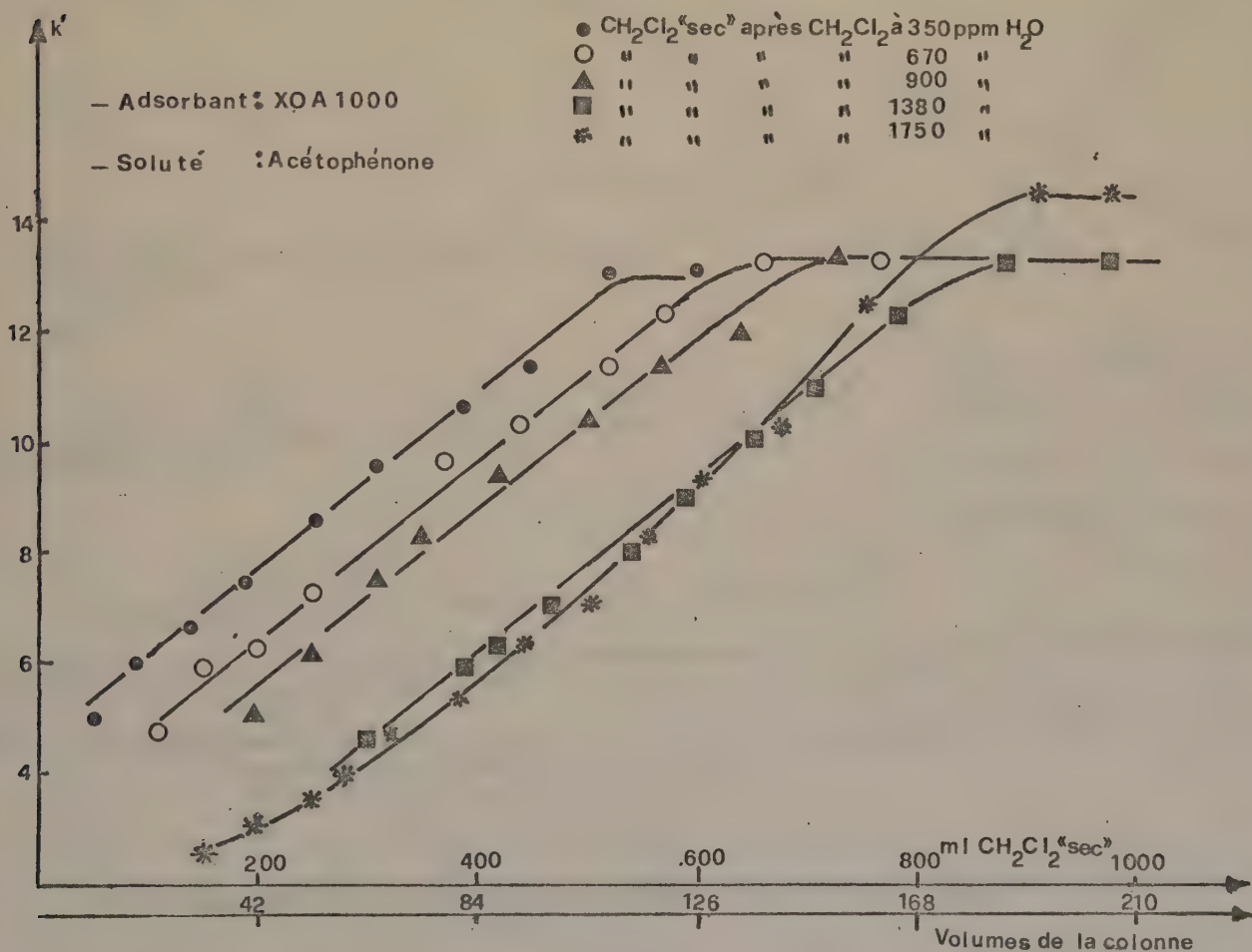


FIGURE 6 - Cinétique d'activation. Passage d'un état de désactivation de la colonne à son état d'activation initial.

Une colonne désactivée avec des phases mobiles de faible teneur en eau nécessite "pour la réactivation" une quantité de phase mobile "anhydre" égale ou inférieure à celle utilisée pour la désactivation. Pour des phases mobiles de teneurs en eau supérieures, la quantité de phase mobile "anhydre" nécessaire pour réactiver la colonne est supérieure au volume de phase mobile utilisé pour conditionner la colonne à un état d'activation donné (figure 7).

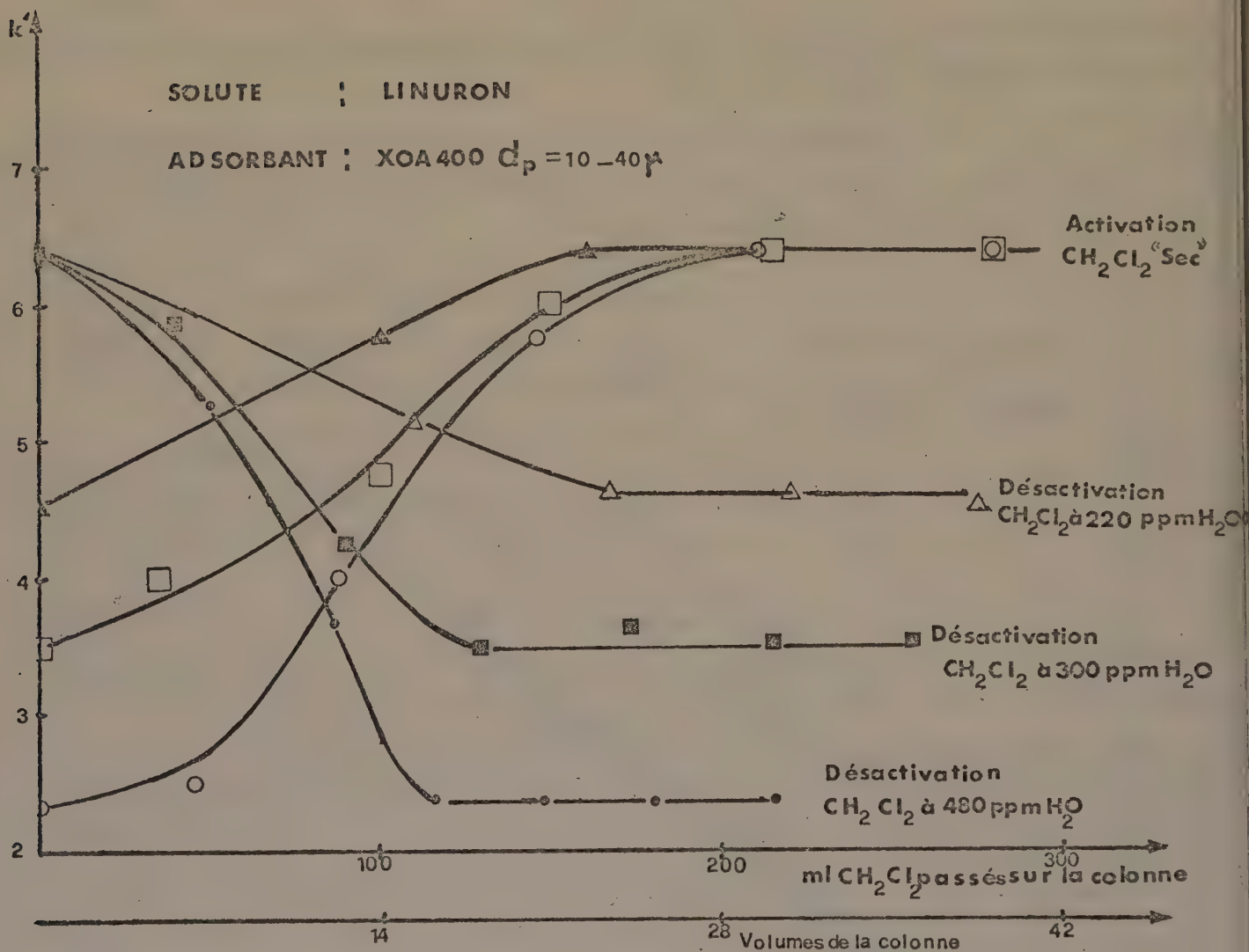


FIGURE 7 - Cinétiques d'activation (désorption d'eau) et de désactivation (adsorption d'eau).

On peut remarquer également sur cette figure que la fixation d'eau sur une colonne à partir d'une phase mobile est réversible : si l'on part de silices de teneurs en eau différentes, il s'établit toujours le même équilibre de désorption après passage de CH_2Cl_2 "anhydre". Partant de cet état d'activation, on retrouve le même équilibre d'adsorption d'eau après passage d'une phase mobile de teneur en eau donnée.

Le temps nécessaire pour conditionner une colonne à un état d'hydratation voulu dépend de la solubilité de l'eau dans la phase mobile utilisée et de la structure géométrique de la silice (figure 8).

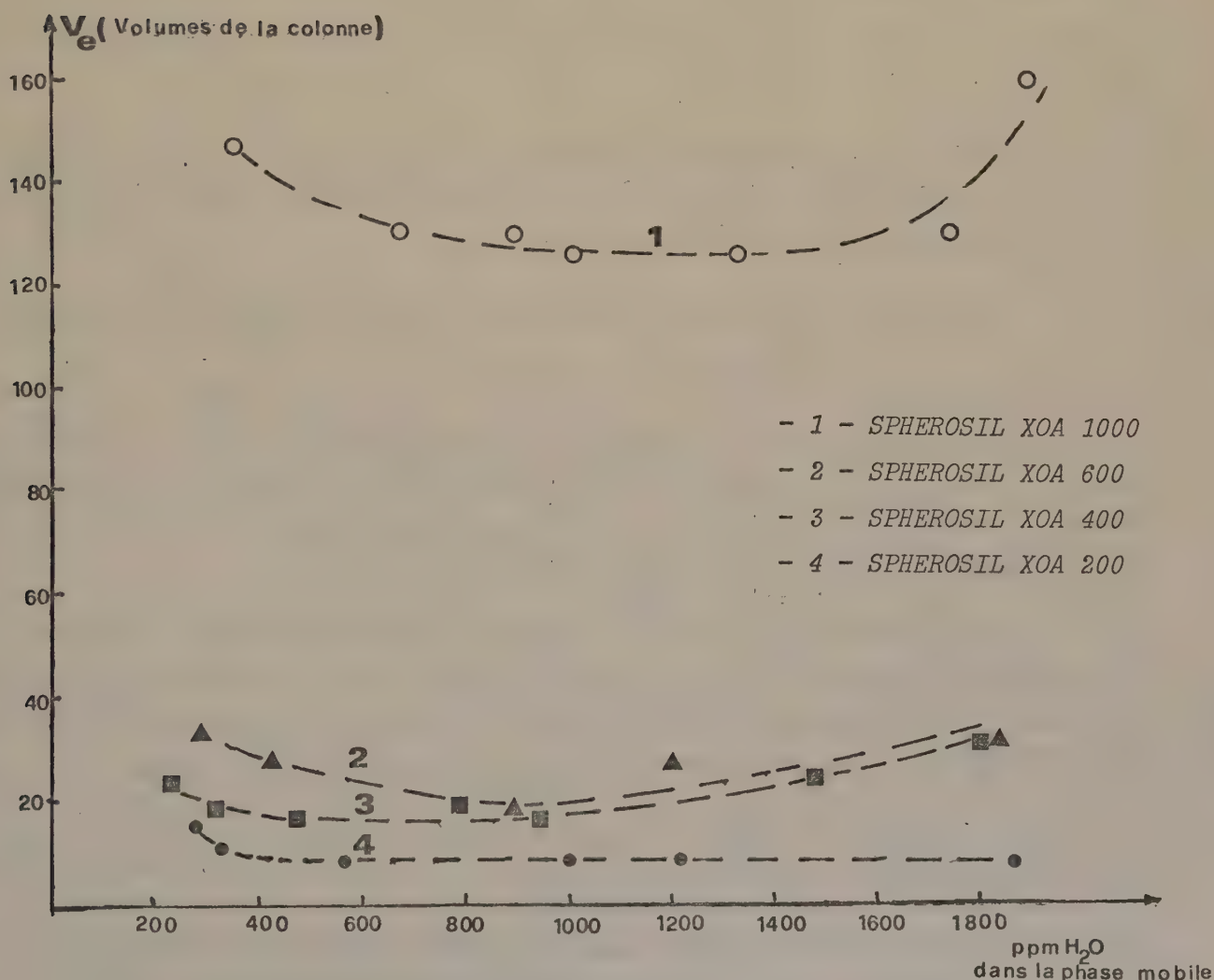


FIGURE 8 - Volume V_e de phase mobile pour équilibrer la colonne en fonction de la teneur en eau de la phase mobile.

Pour le SPHEROSIL XOA 1000, la courbe représentant le volume de dichlorométhane nécessaire pour équilibrer la colonne en fonction de la teneur en eau du dichlorométhane passe par un minimum. On peut faire la même observation pour les SPHEROSILS XOA 600 et XOA 400.

Le temps requis pour équilibrer une colonne avec des phases mobiles faiblement saturées en eau semble venir d'un recouvrement assez profond dans les pores, l'atteinte de l'équilibre est limitée par la lente diffusion des molécules d'eau. Ce même phénomène peut s'expliquer dans le cas des phases mobiles complètement saturées en eau par une accumulation des molécules d'eau à l'intérieur des pores d'accès de plus en plus difficile.

Dans le cas du SPHEROSIL XOA 200, ce phénomène peut s'observer uniquement pour les phases mobiles de faibles teneurs en eau; pour les concentrations en eau supérieures, la cinétique devient sensiblement constante. Ceci doit provenir de la dimension importante des pores ($150 \text{ \AA}$) d'accès plus facile.

II. 5 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU DE LA PHASE MOBILE SUR LES PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SUR DIFFERENTES SILICES. INFLUENCE DE LA STRUCTURE GEOMETRIQUE.

II. 5.1 - Influence de la teneur en eau de la phase mobile sur les rétentions (k').

Nous représentons figure 9, les courbes de variation du facteur de capacité k' du linuron à l'équilibre (équilibre entre la teneur en eau de la phase mobile et celle de la phase stationnaire) en fonction de la teneur en eau de la phase mobile pour chacune des silices étudiées.

La première partie de ces courbes est caractéristique : on observe une chute importante des valeurs de k' pour une très faible augmentation de la teneur en eau de la phase mobile. Ceci a déjà été observé par différents auteurs [54,55]. Cette chute de k' est d'autant plus importante que la silice a une grande surface spécifique et un faible diamètre de pores. Dans le cas du SPHEROSIL XOA 1000, et d'une phase mobile de dichlorométhane "sec" le linuron est très fortement adsorbé et ne peut être élué dans un temps raisonnable. Si avec la même silice, on utilise comme solvant du dichlorométhane dont la teneur en eau est de 350 ppm, le linuron commence à être élué après passage de 480 ml de solvant avec une valeur de $k'=11$. Ces valeurs sont respectivement de 700 ml et 8,7 lorsque l'équilibre est obtenu. Pour une telle phase mobile, l'isotherme d'adsorption indique qu'il y a environ 1,2 molécule d'eau pour $100 \text{ \AA}^2$ de surface d'adsorbant. Cette quantité d'eau

paraît suffisante pour neutraliser les sites les plus actifs de la silice et éliminer les adsorptions trop fortes obtenues avec le dichlorométhane "anhydre".

linuron)

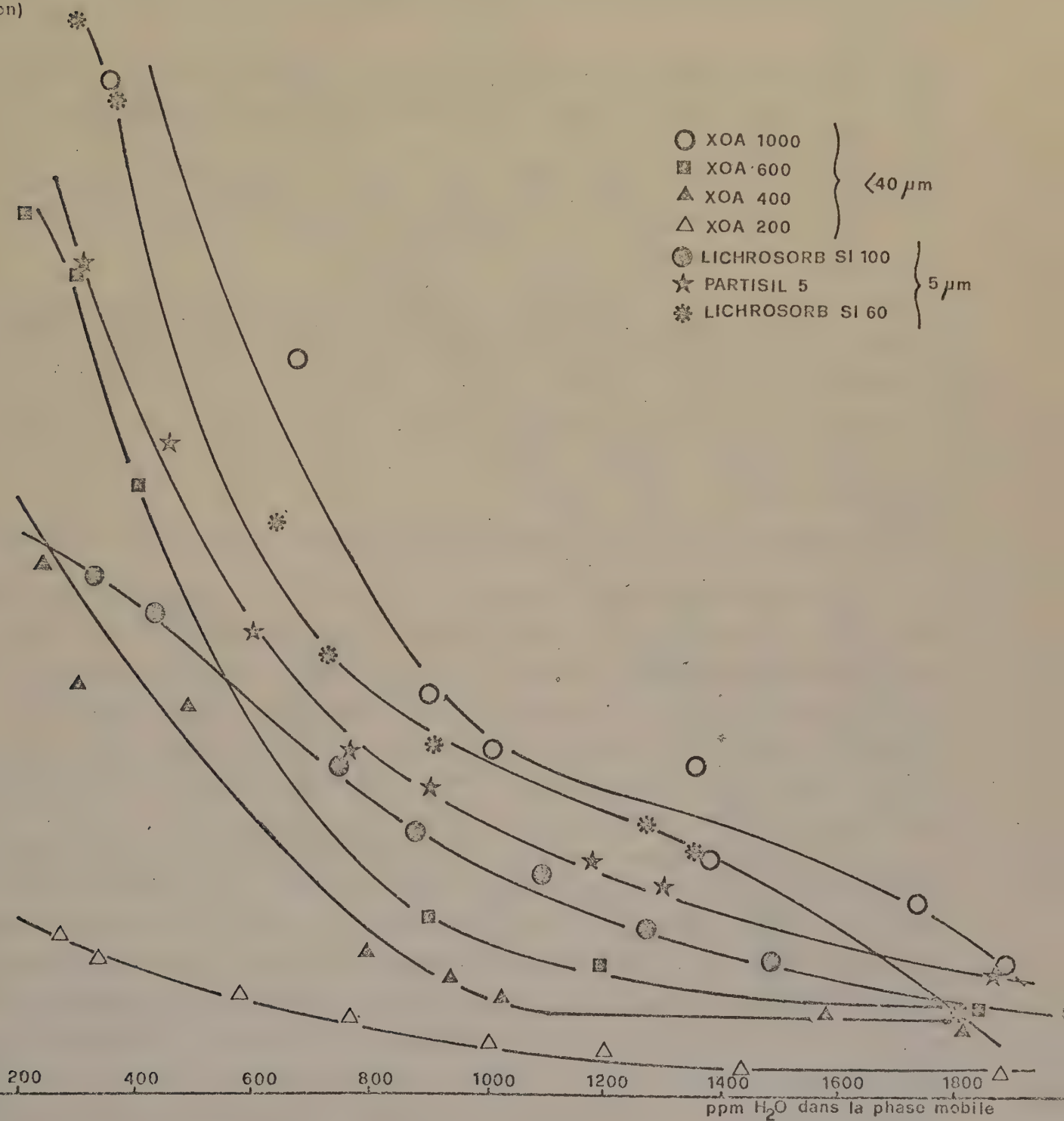


FIGURE 9 - Rétentions (k') du linuron en fonction de la teneur en eau de la phase mobile (dichlorométhane).

Les valeurs des k' du linuron obtenus à l'équilibre avec le dichlorométhane "sec" pour les différentes silices étudiées sont mentionnées dans le tableau IX.

TABLEAU IX - Valeurs des k' du linuron et de l'acétophénone obtenues avec la phase mobile "anhydre" (dichlorométhane) pour les différentes silices.

Dans le cas du SPHEROSIL XOA 1000, l'équilibre de réactivation a été contrôlé avec l'acétophénone comme soluté, le linuron n'étant pas élué avec un k' raisonnable.

Silices	SHEROSIL XOA 1000	SPHEROSIL XOA 600	SPHEROSIL XOA 400	SPHEROSIL XOA 200	LICHROSORB SI 60	LICHROSORB SI 100	PARTISIL 5
k' linuron		12-12,8	6,8	1,8	12 - 13	5,0	9,0-10,0
k' acéto- phénone	13,3 14,7						

L'allure générale des courbes : k' en fonction de l'état d'hydratation des silices est identique pour toutes les phases stationnaires. Après la variation brutale des k' , déjà mentionnée, et correspondant à la neutralisation des sites les plus actifs, les rétentions diminuent beaucoup plus lentement au fur et à mesure que la silice se désactive (intervalle de fixation progressive de 1 H_2O à 3 H_2O environ par 100 $\text{\AA}^2$). Lorsque la fixation d'eau devient très forte, les rétentions deviennent rapidement très faibles.

Cette description n'est que qualitative. Il faut noter que pour bien refléter l'influence de la teneur en eau, donc de l'état de désactivation sur les rétentions, il est préférable, comme dans le cas des isothermes obtenus en phase gazeuse, de représenter la variation du nombre de molécules d'eau par unité de surface (100 $\text{\AA}^2$ par exemple) pour chaque silice en fonction de la teneur en eau de la phase mobile. De telles courbes éliminent l'influence de la surface - c'est-à-dire du nombre de sites - qui peut varier de façon sensible d'une silice à l'autre selon leurs caractéristiques géométriques. Les isothermes tracés de cette façon sont représentés sur la figure 10. Il faut cependant se montrer prudent dans l'interprétation de ces courbes car si certaines silices comme le PARTISIL 5 présentent un comportement régulier, d'autres comme le SI 60 présentent un isotherme qui diffère de celui des autres silices. Dans le cadre actuel de ce travail nous ne disposons pas de suffisamment de données pour discuter de ce comportement original.

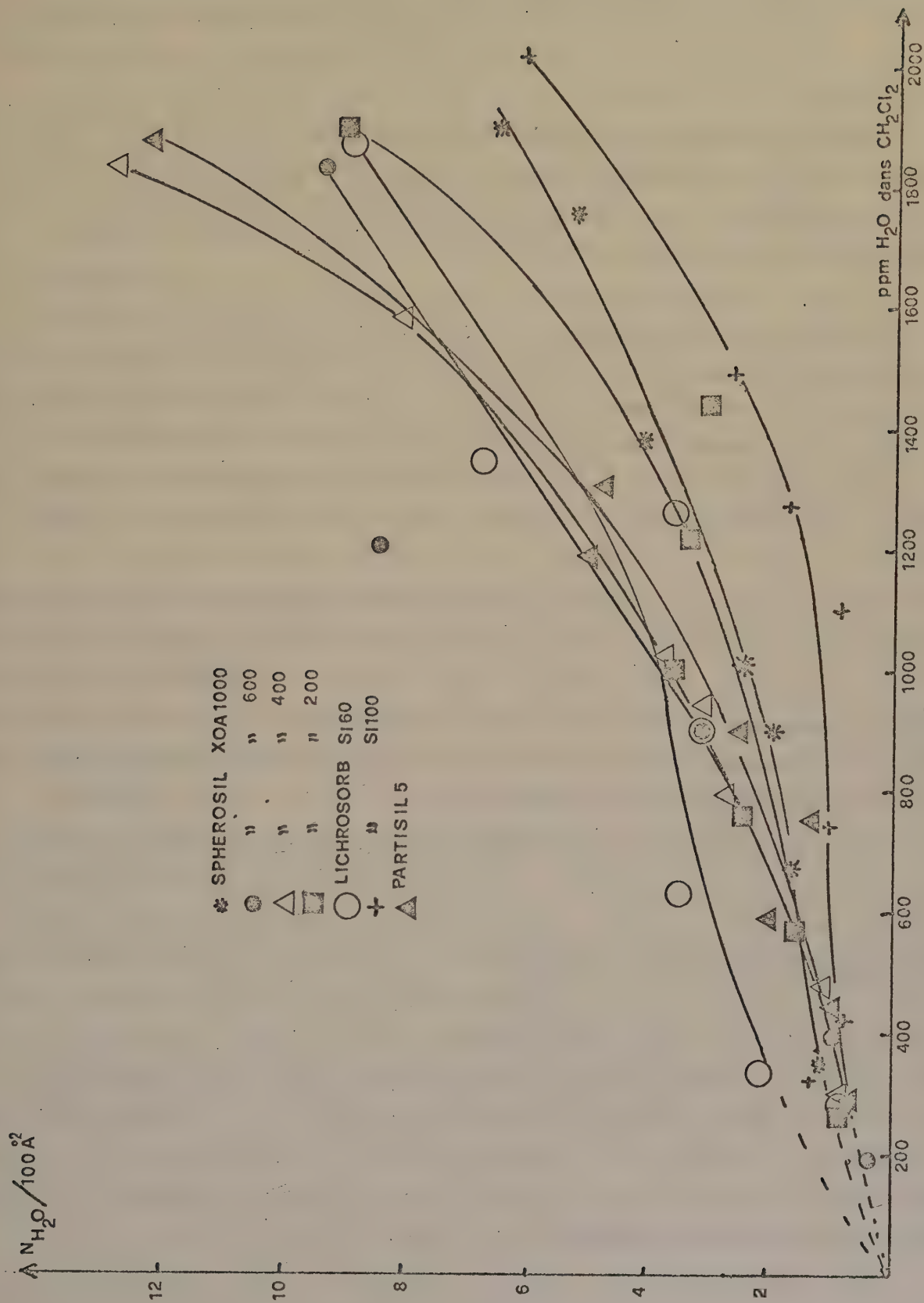


FIGURE 10 - Nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² en fonction de la teneur en eau en phase mobile (dichlorométhane).

Si ces résultats peuvent être confirmés, le LICHROSORB SI 60 (ainsi que semble le montrer les isothermes obtenus en phase gazeuse) est le support qui serait intrinsèquement le plus actif, l'influence de la surface spécifique étant dans ce cas éliminée.

Bien que les diamètres de pores importants puissent favoriser la diminution d'activité, il ne semble pas dans ce cas que ce soit le facteur primordial car le domaine des teneurs en eau étudiées ici est nettement plus restreint que celui obtenu avec les phases vapeurs.

Il nous apparaît que chaque silice a ses propres caractéristiques et il est difficile de prévoir son comportement connaissant ses caractéristiques géométriques. Ainsi si l'on compare PARTISIL 5 et LICHROSORB SI 60 dont les caractéristiques sont sensiblement les mêmes, le deuxième s'avère plus actif et il faudra davantage d'eau pour neutraliser les sites actifs sur cette silice. Il serait intéressant dans ce sens, que chaque fabricant puisse fournir, en plus des caractéristiques déjà connues, l'isotherme d'adsorption d'eau par l'adsorbant considéré.

En ce qui concerne la sélectivité, BERRY et ENGELHARDT [35] ont trouvé une augmentation de celle-ci pour deux solutés (testostérone-progestérone) lorsque la teneur en eau du dichlorométhane passe de 20 à 140 ppm H_2O . Le maximum de sélectivité n'est pas le même suivant les solutés. Dans le cas de deux autres stéroïdes (progestérone-cholestérone), la meilleure sélectivité est obtenue pour une teneur en eau de 280 ppm de la phase mobile.

Dans le système de solutés étudié (herbicides de la famille des urées substituées), nous avons trouvé une diminution progressive de la sélectivité en fonction de la teneur en eau de la silice. Pour le couple de solutés linuron - néburon chromatographiés sur LICHROSORB SI 60, le facteur de sélectivité α passe de 2,7 à 1,8 lorsque la quantité d'eau dans la phase mobile passe de 280 ppm à 1800 ppm H_2O . Pour le couple néburon-phénobenzuron, le même facteur passe de 3,20 à 1,70 lorsque la teneur en eau du dichlorométhane passe de 630 à 1800 ppm. Il est bien évident que la sélectivité dépend de la nature du soluté et de sa solubilité dans l'eau. L'influence de l'eau sur le facteur de sélectivité est très complexe et nous ne disposons pas actuellement de suffisamment de mesures pour discuter plus avant de cette influence.

II. 5.2 - Influence de la teneur en eau de la phase mobile sur l'efficacité

L'influence de l'activité de l'adsorbant sur l'efficacité des séparations a été examinée par plusieurs chercheurs [60,49,63,55]. KLEIN [49] note une augmentation continue de la H.E.P.T. avec la diminution d'activité des silices, c'est à dire avec l'augmentation de leur teneur en eau. GEISS et coll. [63] ont cherché si une teneur en eau optimum existe de façon à atteindre la meilleure efficacité.

SNYDER [60] interprète cette amélioration de l'efficacité soit par la désactivation de sites très forts pouvant donner une lente adsorption-désorption, soit par remplissage capillaire d'un petit nombre de pores très fins dans lesquels le transfert de masse est lent. KIRKLAND [55] a étudié l'influence de la teneur en eau dans différents solvants sur l'efficacité de microsphères poreuses de silice. Dans ce cas, cette influence ne serait pas significative lorsque les phases mobiles sont peu ou moyennement polaires ; ceci résulterait de vitesses de transfert de masse relativement importantes donc de l'absence de poches de phase mobile stagnante. Une phase mobile saturée à 10 % en eau apparaît convenable pour l'utilisation de ces microsphères.

Dans notre étude, nous avons examiné cette influence de l'eau avec des silices performantes de fine granulométrie (5 μm) telles que le LICHROSORB SI 60, LICHROSORB SI 100 et PARTISIL 5. Les valeurs de H.E.P.T. obtenues avec le linuron comme soluté-test et des phases mobiles dichlorométhane-eau sont indiquées dans les tableaux X, XI et XII.

TABEAU X - H.E.P.T. obtenues en fonction de la teneur en eau de la phase mobile.
LICHROSORB SI 60 5 μm . Soluté : linuron ; vitesse linéaire : 0,20 cm/s.
phase mobile : dichlorométhane.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	CH ₂ Cl ₂ "sec"	280	340	630	900	1260	1340	1800
H (μm) linuron	34	28	30	21	19	18	45	38

TABLEAU XI - H.E.P.T. obtenues en fonction de la teneur en eau de la phase mobile.
LICHROSORB SI 100 5 μ m. Soluté : linuron ; vitesse linéaire : 0,14 cm/s. ;
phase mobile : dichlorométhane.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	CH ₂ Cl ₂ "sec"	320	420	740	1100	1270	1490	2010
H (μ m) _{linuron}	22	16	16	17	20	21	22	21

TABLEAU XII - H.E.P.T. obtenues en fonction de la teneur en eau de la phase mobile.
PARTISIL 5 : 5 μ m. Soluté : Linuron ; vitesse linéaire : 0,14 cm/s. ;
phase mobile : dichlorométhane.

ppm H ₂ O dans la phase mobile	CH ₂ Cl ₂ "sec"	290	440	586	900	1180	1300	1860
H (μ m) _{linuron}	21	22	19	20	15	14	17	18

Dans le cas du LICHROSORB SI 60 la meilleure efficacité est obtenue avec des phases mobiles de teneurs en eau comprises entre 900 et 1260 ppm H₂O, ce qui correspond à une quantité d'eau fixée sur la colonne comprise entre 4,7-5,4 % (g H₂O % g silice). Après cette zone on observe une chute de l'efficacité correspondant à une augmentation brusque de la teneur en eau de l'adsorbant (10,2-13,5 % H₂O).

Avec le LICHROSORB SI 100 la meilleure efficacité est obtenue entre 0,9-1,2 % H₂O sur le support. Après cette zone, la chute d'efficacité n'est pas tellement importante et reste du même ordre qu'avec le dichlorométhane "sec". Il est difficile d'affirmer que ce soit le plus gros diamètre de pore qui soit en cause.

En effet pour le PARTISIL 5 les meilleures efficacités sont obtenues pour des teneurs en eau de 3 à 6% sur la silice. Pour des teneurs en eau supérieures, l'efficacité reste meilleure qu'à faible teneur en eau de l'adsorbant.

D'après ces résultats il est difficile de généraliser. Il est certain que l'efficacité d'une colonne dépend du type de la silice aussi bien que du couple soluté-phase mobile.

L'efficacité assez faible qu'on trouve avec le dichlorométhane "sec" pour les trois supports étudiés semble être le résultat d'une forte activité du support avec une telle phase mobile. D'après l'hypothèse de SNYDER [60] les sites très forts

(la silice dans son état d'activation maximum), qui donnent une lente adsorption-désorption, semblent être la cause principale d'une efficacité assez faible. Donc avec des phases mobiles à des teneurs en eau données, on arrive à homogénéiser la surface d'une silice ce qui doit donner une amélioration de l'efficacité. Mais le fait qu'avec le dichlorométhane à une forte teneur en eau, on obtient une chute de l'efficacité, vient du fait que la quantité d'eau qui se fixe sur la silice à partir d'une telle phase mobile devient plus importante, et à ce moment là, l'aptitude du soluté pour l'eau et la structure poreuse de la silice doivent jouer un certain rôle sur l'efficacité.

II. 5.3 - Influence de la teneur en eau de la phase mobile sur la symétrie des pics.

Avec les fines granulométries (5 μm) l'amélioration de la symétrie des pics n'est pas tellement significative. Ceci semble être le résultat des courts chemins de diffusion dans ces supports, donc des transferts de masse rapides.

Avec les SPHEROSILS XOA 1000, XOA 600, et XOA 200, l'eau contenue dans la phase mobile avait un effet remarquable sur la symétrie des pics chromatographiques. Ces masses entièrement poreuses conduisent à des transferts de masse assez lents, en raison de leur granulométrie importante (< 40 μm), c'est à dire des chemins de diffusion assez longs. La présence de l'eau dans la phase mobile permet d'homogénéiser cette structure par la neutralisation des quelques sites trop actifs dans les pores et donc de limiter les retards au transfert de masse. Il faut noter que l'asymétrie des pics avec le SPHEROSIL XOA 200 en utilisant le dichlorométhane "sec" comme phase mobile était moins importante grâce à son diamètre de pores assez large par rapport aux autres SPHEROSILS.

Un exemple très significatif est celui du SPHEROSIL XOA 1000 avec l'acétophénone comme soluté en présence du dichlorométhane "sec". Pour réactiver cette colonne avec le dichlorométhane "sec" après passage du dichlorométhane à une certaine teneur en eau on injecte l'acétophénone pour contrôler la fin de la réactivation. Le k' de l'acétophénone est de 14 à la fin de chaque réactivation.

La figure 11 montre l'évolution de la forme des pics de l'acétophénone en fonction de l'activité du support. L'asymétrie déjà observée dans le cas de rétentions élevées peut aller dans ce cas jusqu'à dédoublement des pics chromatographiques.

Ceci pourrait provenir d'un changement dans la forme de l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène a été observé régulièrement avec le SPHEROSIL XOA 1000 ou des silices de surfaces spécifiques assez élevées pour des solutés fortement retenus.

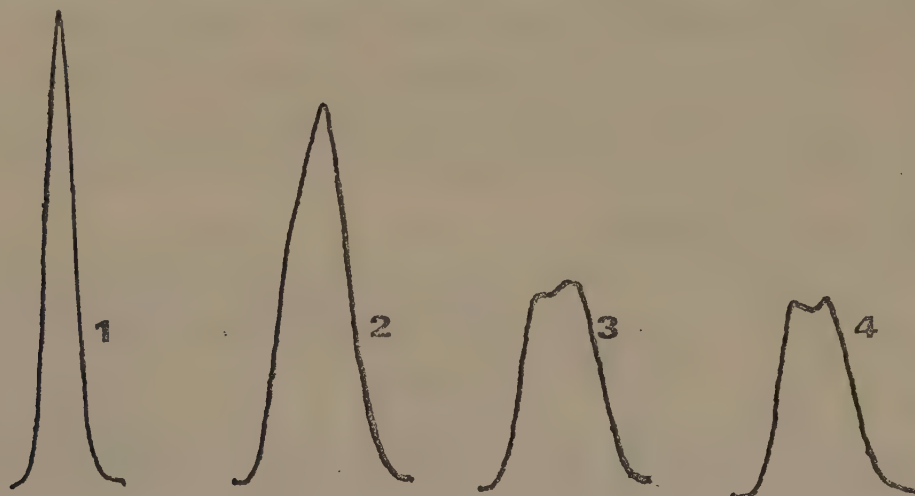


FIGURE 11 - *Pics de l'acétophénone.*
Cas du SPHEROSIL XOA 1000.

1 -SPHEROSIL XOA 1000 désactivé.

2 -SPHEROSIL XOA 1000 à demi-réactivation.

3-4 -SPHEROSIL XOA 1000 complètement réactivé.

II. 6 - CONCLUSION

L'activité de la silice qui joue un rôle important en chromatographie d'adsorption change d'une silice à une autre pour une même humidité relative. Cette activité qui dépend de l'humidité relative est déterminée par deux facteurs

- la nature chimique de la surface de la silice (nombre des groupements hydroxyles par unité de surface et activité de ces groupements) pour une humidité relative faible et moyenne (jusqu'à 60 à 70 % d'humidité relative),

- la porosité de la silice (en particulier son volume poreux) pour une humidité relative élevée (à partir de 70 % d'humidité relative).

A l'aide de l'exemple du dichlorométhane à différentes teneurs en eau, on voit que l'état d'activité des différentes silices à partir de telles phases mobiles est déterminé par leur nature chimique de surface. Il faut noter la difficulté de comparer correctement les silices étudiées. Dans tous les cas les isothermes de distribution de l'eau donnent une idée globale du comportement de la colonne.

L'utilisation des silices possédant une surface spécifique moyenne (entre 200 et 500 m²/g) et un diamètre de pores moyen (60 à 150 Å) tout en gardant une résolution acceptable pour une séparation donnée, montre un grand intérêt pratique, car avec de telles silices, les cinétiques d'échange entre les phases mobile et stationnaire sont beaucoup plus rapides et l'état d'équilibre est assez vite obtenu par rapport à une silice de grande surface spécifique (≥ 600 m²/g) et de diamètre de pores assez faible (≤ 30 Å), tel est le cas du SPHEROSIL XOA 1000.

En ce qui concerne l'influence de la teneur en eau de la silice sur la rétention (k'), il est difficile de prévoir son comportement connaissant ses caractéristiques géométriques. Donc il serait très intéressant que chaque fabricant puisse fournir l'isotherme d'adsorption d'eau pour l'adsorbant considéré.

Puisque l'activité change d'une silice à une autre pour une même humidité relative et puisque l'activité détermine les paramètres chromatographiques, il est difficile de transposer des résultats de la CCM à la CC dans le cas des phases stationnaires très différentes.

CHAPITRE III

MODIFICATION DES SILICES PAR TRAITEMENT THERMIQUE

ETUDE DE LEURS PROPRIETES CHROMATOGRAPHIQUES



Le présent travail concerne l'effet du traitement thermique sur le LICHROSORB SI 60 (5 μ m) et les variations de ses propriétés en chromatographie liquide-solide en colonne, à la suite d'une telle modification.

Le but de cette étude est d'établir une comparaison entre les deux types de modification pouvant être faite sur les silices :

- modification de la surface par addition sur celle-ci d'une quantité d'eau connue,
- modification de la surface par traitement thermique.

Ces deux traitements devant aboutir d'un point de vue pratique à "désactiver" l'adsorbant.

Des spectres infra-rouges ont été réalisés pour chaque traitement thermique ainsi que des mesures de surfaces spécifiques. L'établissement de relations entre les rétentions et les sélectivités en fonction du traitement subi a été réalisé avec plusieurs solutés et phases mobiles. Le contrôle de l'état d'activation des silices modifiées thermiquement est suivi par la méthode KARL-FISCHER.

Les caractéristiques de surface des silices ont une grande influence sur les paramètres chromatographiques en chromatographie liquide-solide [69,70, 71,72] . Ces caractéristiques sont étroitement liées à la méthode de préparation ainsi qu'au traitement subséquent de la silice. Parfois certaines surfaces peuvent catalyser des réactions parasites, causer des adsorptions irréversibles et autres effets non souhaitables. Ceux-ci sont généralement la cause d'un traitement (le plus souvent addition d'eau) ultérieur des silices commercialisées avant leur utilisation en chromatographie.

La nature de la surface de silices a été l'objet de nombreuses études. Les interactions des groupements hydroxyles de surface avec plusieurs adsorbats et réactifs ont été largement examinées [48,73,74,21,75,76,77,78] . L'eau de constitution de gels de silice ou les groupements hydroxyles de surface ont été étudiés par résonance magnétique nucléaire [79,80], par infra-rouge [81,82,48,83] et par échange avec de l'eau lourde [84,85,86] . L'eau adsorbée par les silices a été également étudiée par infra-rouge [87,88,89] et par résonance magnétique nucléaire [90] . La température à laquelle les différents composants de la surface de silices sont déplacés a été déterminée [91] .

Plusieurs chercheurs ont examiné l'effet du traitement thermique sur l'eau et les groupements hydroxyles existant à la surface des silices. DE BOER et VLEESKENS [92] estiment que l'eau physisorbée est éliminée par chauffage à 120°C. Par contre LANGE [93] montre que l'eau fortement physisorbée n'est pas enlevée avant 180°C, température à laquelle YOUNG et BURSH [94] pensent que les groupes silanols commencent à se condenser avec élimination d'eau. SNYDER et WARD [46] pensent également qu'au-dessus de 200°C la silice perd un nombre significatif de groupements hydroxyles. D'autres chercheurs vont beaucoup plus loin : FRIPIAT et UYTTERHOEVEN [95] considèrent qu'une température de 300°C est nécessaire pour déplacer toute l'eau physisorbée ; de plus FRAISSARD et coll. [79] suggèrent que l'eau fortement liée à la surface des silices peut rester jusqu'à 600°C. Quant à la déshydratation complète des silices, des chercheurs [46, 96] ont déjà signalé qu'une température de 1250°C était nécessaire pour l'obtenir. Jusqu'à 400°C, les réactions qui se produisent à la surface de la silice ne sont pas réversibles à la température ambiante et au-delà de 400°C la réaction est tout à fait irréversible [50]. Une silice déshydratée jusqu'à 400°C puis réhydratée par chauffage avec l'eau à 95°C pendant plusieurs heures redonne une surface complètement hydratée (réaction réversible), mais ne peut pas régénérer les surfaces fusionnées (réaction irréversible) [92].

Une surface poreuse subit beaucoup de changements lors d'un traitement thermique. YOUNG [97] montre que le frittage commence à apparaître à 900°C et que la diminution de surface spécifique de la silice est reliée linéairement à la durée du traitement thermique. Si le frittage [98] a lieu avec apparition locale des grosses particules, la surface spécifique diminue, mais le diamètre moyen des pores n'est pas altéré, tandis que l'augmentation du diamètre moyen des particules entraîne l'élargissement des pores et la perte en surface spécifique.

D'ailleurs le frittage est un phénomène très compliqué dont le mécanisme n'est pas encore bien mis en évidence à l'heure actuelle. Mais il semble cependant [99, p.354] que plusieurs facteurs jouent un rôle dans cette réaction : a) la teneur en impuretés minéralisatrices ; b) la teneur en hydroxyles de constitution ; c) la texture de l'adsorbant et notamment la nature de sa porosité.

Une étude récente a été faite par SCOTT et KUCERA [100] en chromatographie liquide-solide en colonne sur des gels de silice modifiés thermiquement (PARTISIL 20). Ils ont montré que la rétention d'un soluté sur un gel de silice

dépend uniquement de l'eau ou des groupements hydroxyles et que les groupements siloxanes contribuent peu ou pas à la rétention d'un soluté. Ils ont montré aussi que les silices désactivées entre 600 et 900°C se comportent comme des phases polaires greffées idéales.

III. 1 - CARACTERISTIQUES DES GELS DE SILICE TRAITES THERMIQUEMENT

La silice présentement étudiée (LICHROSORB SI 60 5 μ m) est désactivée à l'air à des températures variables : 350°, 400°, 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 700°, 800° et 900°C, durant cinq heures pour chacune des températures envisagées. Aucune précaution particulière n'est prise à la fin de chaque traitement thermique.

Toutes les colonnes sont remplies par "voie humide" [31,32] de la même façon et avec le même appareillage que celui déjà décrit au chapitre I, pour minimiser autant que possible l'effet du remplissage sur les différentes colonnes. Pour comparer les silices traitées thermiquement à différentes températures à la silice normale non traitée, une colonne est remplie avec cette dernière silice. Toutes les colonnes sont de mêmes dimensions (10 cm x 4,6 mm). Il faut noter que lors du remplissage des colonnes, une décantation remarquable de la bouillie (silice + CCl_4) et formation d'agglomérats ont eu lieu pour les silices traitées à haute température (800° et 900°C). Une augmentation significative de la densité de la silice est obtenue à partir de la température de 650°-700°C (tableau XIII).

La masse du support contenue dans chaque colonne est déterminée par pesée, après vidange de la colonne ; cette masse est celle de l'adsorbant séché dans une étuve à 120°C pendant deux heures environ.

Les surfaces spécifiques (S) des silices modifiées thermiquement sont déterminées par la méthode décrite dans le chapitre I. La diminution de la surface spécifique commence à être significative dans l'intervalle 650°-700°C. La perte en surface spécifique ($(S_i - S)/S_i \times 100$) est comprise entre 6,0 et 22,8 % dans cet intervalle, elle est de 59,8 % à 800°C et de 91,5 % à 900°C par rapport à la silice normale non traitée (S_i).

Quant au volume mort de chaque colonne, nous l'avons mesuré à partir du temps mort de la colonne et du débit de la phase mobile. (Volume mort = débit x temps mort). Une diminution significative du volume mort est obtenue à partir de 800°C (tableau XIII).

TABLEAU XIII - Différentes caractéristiques des silices modifiées thermiquement.

Température de modification en °C	Température ambiante	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	800°C	900°C
Poids de silice "sèche" dans la colonne en mg.	757	774	773	770	786	779	742	808	823	1016	1415
Volume mort de la colonne en ml.	1,3 ₀	1,2 ₂	1,2 ₃	1,2 ₃	1,2 ₃	1,2 ₅	1,2 ₅	1,2 ₄	1,2 ₄	1,1 ₆	0,9 ₆
Surface spécifique en m ² /g	463		441		455		472	435	367	186	39

D'après la courbe 12 représentant le pourcentage de perte en poids en fonction de la température du traitement thermique (traitement réalisé dans la thermobalance décrite dans le chapitre I), on voit que l'essentiel de la perte en poids a lieu dans l'intervalle de température très restreint situé entre 25 et 150°C (7,5% environ de perte en poids). Après 150°C, la quantité perdue représente à peu près 4% du poids de l'échantillon (poids de l'échantillon à la température ambiante). Dans l'intervalle 150°C-730°C la diminution de poids se fait à peu près de façon régulière, les quelques changements dans la courbe correspondant à l'analyse thermogravimétrique (figure 12) seront discutés plus loin.

Ces différentes mesures montrent bien l'évolution des facteurs importants comme la surface spécifique à partir de 650°C, le départ d'eau physisorbée entre 25 et 150°C, néanmoins une discussion plus significative de l'évolution des silices traitées nécessite une étude par spectrométrie infra-rouge que nous allons maintenant présenter.

II. 2 - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Les manipulations faites dans cette étude ont été réalisées avec de la silice LICHROSORB SI 60 :

1°) - LICHROSORB SI 60 (échantillon comprimé) traité sous vide pendant deux heures à des températures variables : 200°, 350°, 450°, 600° et 750°C dans un four couplé avec le spectrophotomètre (voir chapitre I).

2°) - LICHROSORB SI 60 traité à 750°C sous vide pendant deux heures puis remis à l'air.

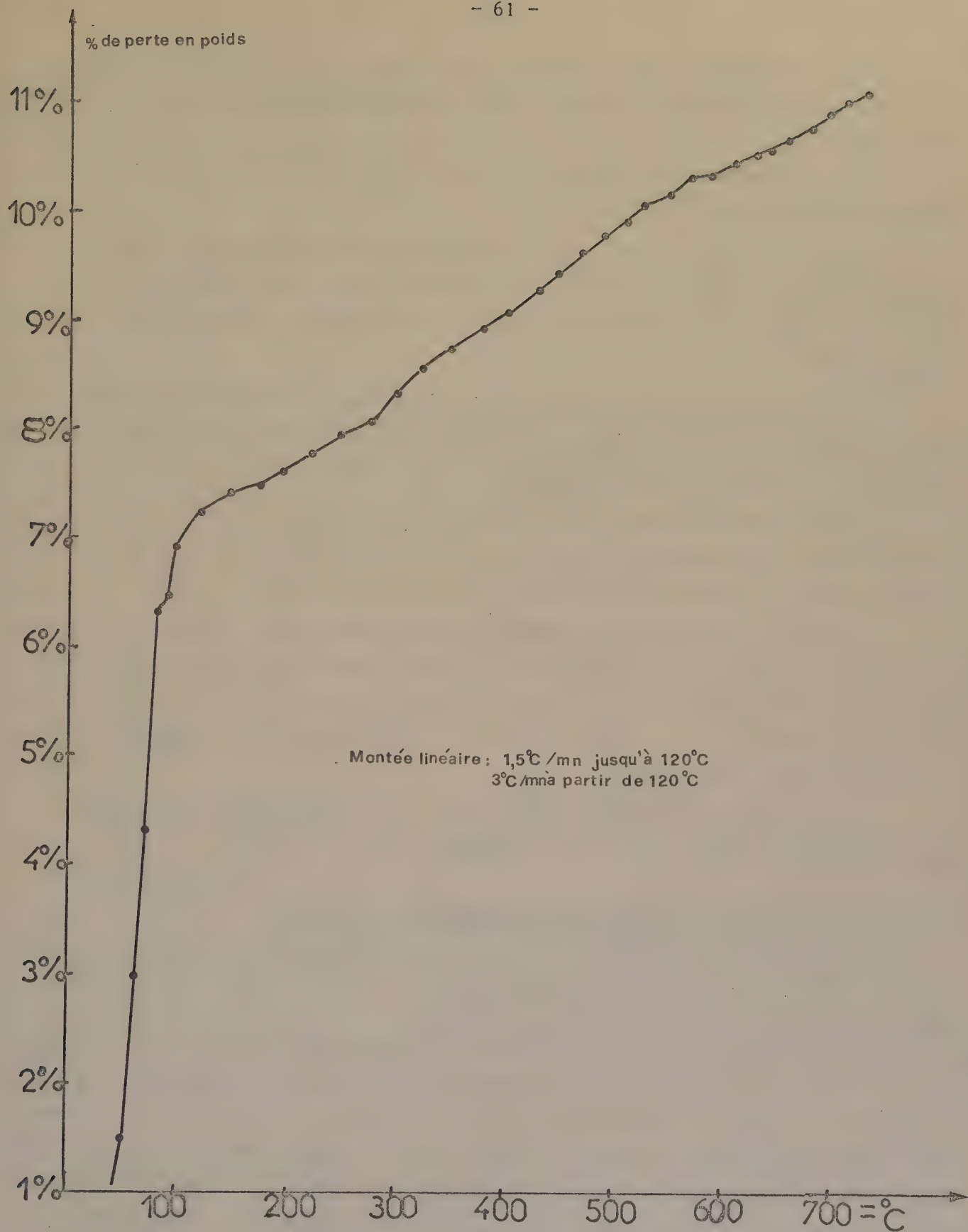


FIGURE 12 - Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de LICHROSORB SI 60.

3°) - LICHROSORB SI 60 traité à l'air pendant cinq heures (voir chapitre I) à des températures variables : 350°, 400°, 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 700°, 800° et 900°C.

4°) - LICHROSORB SI 60 mis en contact avec de la vapeur d'eau lourde à température ambiante.

Dans le premier cas les spectres tracés sont successivement ceux de l'échantillon non traité, de l'échantillon après tirage au vide pendant une heure et de l'échantillon traité sous vide à la température indiquée après refroidissement.

Dans le deuxième cas, les spectres tracés sont ceux de l'échantillon réhydraté par l'eau atmosphérique, puis après tirage au vide et enfin après traitement à 200°C puis à 350°C pendant deux heures sous vide.

Dans le troisième cas, trois spectres sont également étudiés : spectres de l'échantillon échangé en présence de vapeurs d'eau lourde, puis après tirage au vide et enfin après traitement à 200°C sous vide.

Enfin dans le quatrième cas, pour chaque température trois spectres ont été tracés : spectre de l'échantillon à l'air (comme nous l'avons déjà signalé, après chaque traitement la fraction traitée est abandonnée à l'air), puis après tirage au vide pendant une heure, et enfin après chauffage sous vide à 200°C pendant deux heures.

La mise sous vide élimine l'eau moléculaire physisorbée et le traitement à 200°C sous vide achève cette élimination.

III. 2.1. - LICHROSORB SI 60 déshydraté sous vide

Lors de la déshydratation sous vide de la silice nous pouvons distinguer sur la figure 13 au moins quatre étapes :

1° - Après tirage au vide à température ambiante, le spectre de l'échantillon présente des transformations importantes par rapport à celui obtenu à l'air : l'épaulement à 3740 cm^{-1} devient une bande et son intensité augmente, le contour de la bande de valence s'affine considérablement et son maximum se déplace de 3450 vers 3500 cm^{-1} alors que la bande de déformation à 1630 cm^{-1} diminue considérablement (figure 13) . Cette première étape traduit l'élimination de l'eau moléculaire physisorbée. Elle est réversible puisque l'échantillon remis en contact pendant quelques heures avec la vapeur d'eau atmosphérique présente un spectre identique à celui de départ.

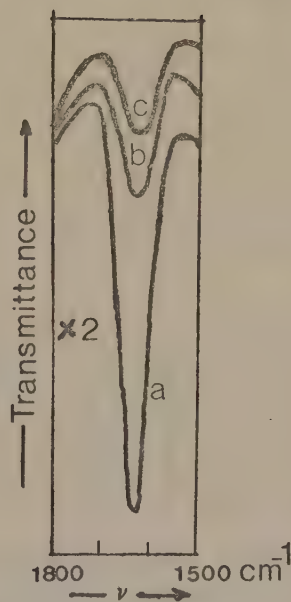


FIGURE 13 - LICHROSORB SI 60 déshydraté sous vide à différentes températures. Masse de l'échantillon de départ = 25 mg.

a et d : échantillon à l'air

b et e : après tirage au vide pendant une heure

c et f : après traitement à 200°C pendant deux heures

g : " " à 350°C " " "

h : " " à 450°C " " "

i : " " à 600°C " " "

j : " " à 750°C " " "

On considère que l'eau physisorbée est liée à la surface par de faibles liaisons hydrogène, l'énergie de liaison étant inférieure à 10 Kcal/mole (chaleur de liquéfaction de l'eau), tandis que l'eau chimisorbée est liée plus fortement à la surface par des liaisons hydrogène et sa disparition nécessite un chauffage à des températures supérieures à 150°C. Toutefois, de nombreux auteurs classent toutes les interactions par liaisons hydrogène (même celles d'énergie supérieure à 10 Kcal/mole) dans la physisorption.

2° - Au cours des traitements thermiques effectués à des températures croissantes inférieures à 350°C on observe un déplacement du maximum de la bande de valence vers les hautes fréquences. Elle se trouve vers 3680 cm^{-1} après traitement à 200°C tandis qu'un épaulement subsiste vers 3560 cm^{-1} . A partir de 300°C et au-delà, la bande de déformation de l'eau moléculaire à 1630 cm^{-1} ne varie plus, l'épaulement à 3560 cm^{-1} diminue et la bande à 3680 cm^{-1} diminue et tend à disparaître. Il y a donc élimination de l'eau moléculaire chimisorbée à la surface de la silice et condensation d'une partie importante des hydroxyles liés mutuellement par pont hydrogène.

3° - Entre 350°C et 550°C les spectres sont caractérisés par un affaiblissement progressif de la traînée basse fréquence et en particulier de l'épaulement à 3680 cm^{-1} en même temps qu'un léger glissement vers 3748 cm^{-1} du maximum de la bande des OH libres dont la hauteur reste pratiquement constante au-delà de 450°C. Cette étape traduit une réorganisation de la surface. Elle correspond à l'élimination des derniers hydroxyles liés par liaisons hydrogène et se termine probablement vers 575°C température correspondant au point de transformation du quartz α en quartz β [97].

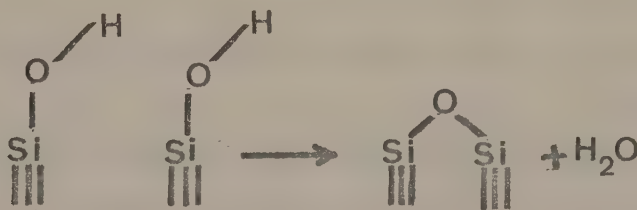
4° - A partir de 600°C et au-delà, on observe l'affinement progressif de la bande à 3748 cm^{-1} dont le maximum s'est déplacé vers 3750 cm^{-1} . Son intensité diminue sensiblement pour des températures supérieures à 700°C. Ce dernier stade représente l'élimination des groupes hydroxyles libres qui se poursuit au delà de 850°C. On peut rappeler que le quartz β se transforme en tridymite par frittage à 870°C suivant un mécanisme à flux visqueux.

Si les étapes 1 et 4 sont admises par tous les auteurs les étapes 2 et 3 sont l'objet de discussion Mac DONALD [82], YOUNG [97], BENESI et JONES [101] LITTLE et MATHIEU [40] considèrent que l'eau moléculaire est éliminée de la surface par tirage au vide à la température ambiante. FRIPIAT et UYTTERHOEVEN [95]

ont établi par réaction chimique avec CH_3Li et $\text{CH}_3\text{Mg I}$ et par spectrométrie infra-rouge que l'eau moléculaire subsistait à la surface des silices jusqu'à 250°C environ. BASTICK et coll. [102,103] ont confirmé ces résultats par l'étude des variations de la bande de déformation à 1630 cm^{-1} au cours de la déshydratation sous vide de différents gels de silice. En examinant la bande de déformation de l'eau, THOMPSON [104] arrive également à des résultats semblables. Plus récemment KISELEV et coll. [87,88] ont étudié l'adsorption de l'eau lourde sur des gels de silice deutériés et ont mis en évidence une interaction totale, pour de forts recouvrements de surface, entre les groupes hydroxyles libres et l'eau lourde pour des échantillons d'aérosil déshydratés entre 100 et 800°C . Ces derniers résultats montrent que l'eau s'adsorbe sur les $-\text{OH}$ de la surface par un mécanisme moléculaire. Comme nous voyons augmenter la bande des hydroxyles libres par chauffage jusqu'à 450°C environ, nous devons admettre que même si la bande résiduelle à 1640 cm^{-1} reste stable à partir de 300°C , de faibles quantités d'eau fortement chimisorbée peuvent encore être éliminées de la surface à des températures plus élevées.

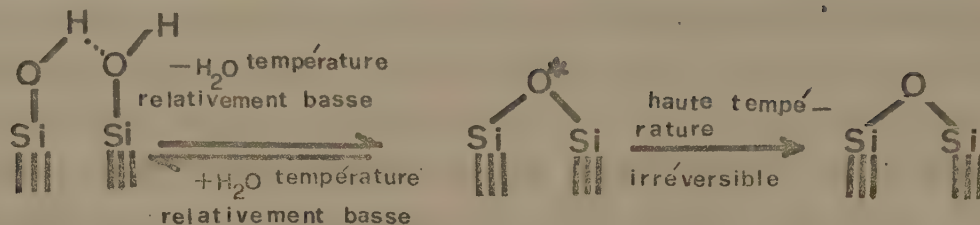
La bande résiduelle à 1640 cm^{-1} stable au-delà de 300°C a été attribuée à un harmonique de la vibration Si-O par BENESI et JONES [101] et confirmée par LITTLE et MATHIEU [40]. Il faut signaler que dès 1961 NACCACHE et IMELIK [105] signalent que l'eau moléculaire reste à la surface de la silice jusqu'à 600°C .

Etudiant un gel de silice, SHAPIRO et WEISS [106] proposent une condensation des hydroxyles suivant une réaction qui entraîne la formation des ponts siloxanes :

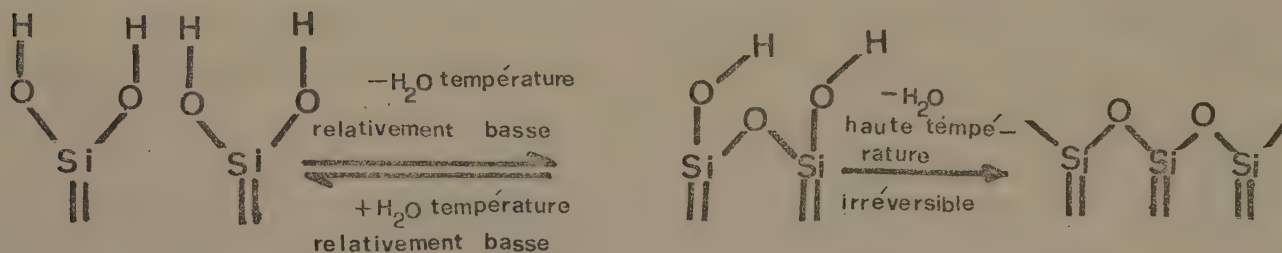


Mac DONALD [82] montre que les groupes hydroxyles engagés dans une liaison hydrogène mutuelle sont situés plus favorablement pour s'éliminer suivant la réaction ci-dessus. YOUNG [97] montre par analyse thermique différentielle que la condensation des groupes silanols liés démarre à 170°C et il estime que la réversibilité de la déshydratation est totale jusqu'à 400°C puis diminue ensuite pour s'annuler vers 850°C . Il ne choisit pas entre les deux

schémas de déshydratation suivants :

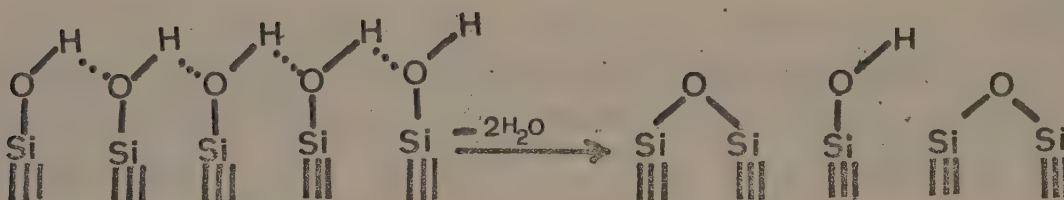


le second schéma fait intervenir des groupes hydroxyles géminaux :



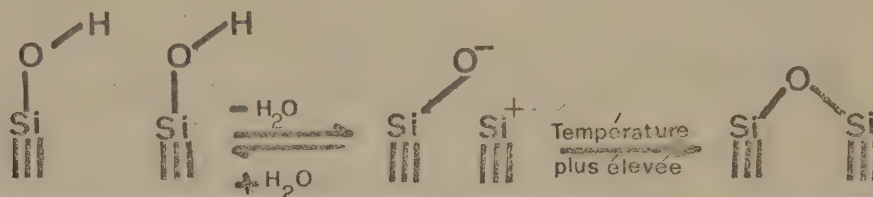
HOCKEY et PETHICA [83] ont adopté également le schéma ci-dessus.

LITTLE et MATHIEU [40] ont montré que la bande hydroxyle libre d'un verre poreux de silice passait par un maximum de densité optique pour des températures de traitement comprises entre 100° et 450°C. Ils proposent que l'accroissement de la concentration totale en groupes -OH libres de surface a lieu suivant la réaction :



Si on écarte la possibilité des groupements -OH géminaux dont l'existence n'a pu être montrée à ce jour, il nous reste à expliquer la diminution des bandes 3660-3680 cm^{-1} et la quasi disparition de la bande à 3560-3580 cm^{-1} . La première correspond bien évidemment aux groupements hydroxyles liés par pont hydrogène, la seconde à l'eau moléculaire chimisorbée. Les groupes hydroxyles peuvent être, soit en interaction mutuelle, soit en interaction avec des molécules d'eau suivant des schémas proposés lors de la réhydratation, (paragraphe II.2.2). KISELEV et coll. [87,88] penchent pour cette seconde hypothèse. Dans l'état actuel de nos travaux il nous est impossible de choisir.

Quant à la troisième étape nous l'avons distinguée de la précédente car son début nous paraît représenter la limite supérieure d'élimination d'eau moléculaire chimisorbée et son terme la limite supérieure de la réversibilité de la réhydratation. Plutôt que la fermeture des ponts siloxanes instables avec possibilité d'une réouverture par envoi de molécules d'eau, nous préférons un schéma dipolaire:



ERMATOV et ROSHEROV [107] ont établi que l'adsorption dissociative d'eau sur des gels de silice chauffés à 550°C débutait sur des siliciums coordinativement non saturés, ces derniers constituant les centres actifs de cette silice.

MORROW et DEVI [108] ont pu montrer par adsorption à différentes températures de $H_2^{18}O$ à la surface d'une silice CABOSIL qu'à 400°C, où l'échange est maximum, 60 à 70 % des silanols s'échangeaient ; après chauffage à 800°C il reste seulement 40% des groupes ^{18}OH mais un nouvel échange à 400°C permet d'atteindre un taux d'échange supérieur au précédent.

L'affinement de la bande -OH libres entre 400° et 550°C traduirait donc une réorganisation de la surface par élimination des groupements hydroxyyles en interaction mutuelle et fermeture de la plupart des ponts siloxanes. La stabilisation de ces derniers pouvant se réaliser par chimisorption dissociative d'une molécule d'eau de la phase gazeuse, l'oxygène éliminé lors du nouveau départ de cette molécule serait celui de la surface.

III. 2.2 - LICHROSORB SI 60 réhydraté à la température ambiante

La mise en contact avec de la vapeur d'eau à température ambiante d'un échantillon déshydraté sous vide à 750°C pendant deux heures entraîne un élargissement et une diminution de la bande -OH à 3750 cm^{-1} et l'apparition d'épaulements du côté basse fréquence à 3720, 3660, 3480 cm^{-1} et d'une faible bande de déformation à 1630 cm^{-1} (figure 14). Après remise sous vide on note un accroissement de la bande -OH à 3750 cm^{-1} , une diminution des épaulements à 3660 et 3480 cm^{-1} , ce dernier se déplaçant à 3540 cm^{-1} , et la quasi disparition des

épaulements basse fréquence et un affinement de la bande -OH libres à 3750 cm^{-1} (figure 14). Après un nouveau traitement à 350°C pendant deux heures la bande -OH bien que plus étroite n'a pas retrouvé son intensité initiale.

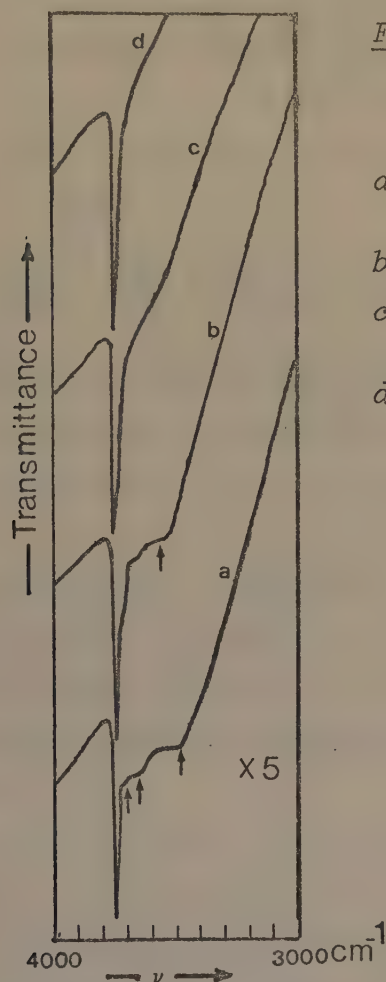
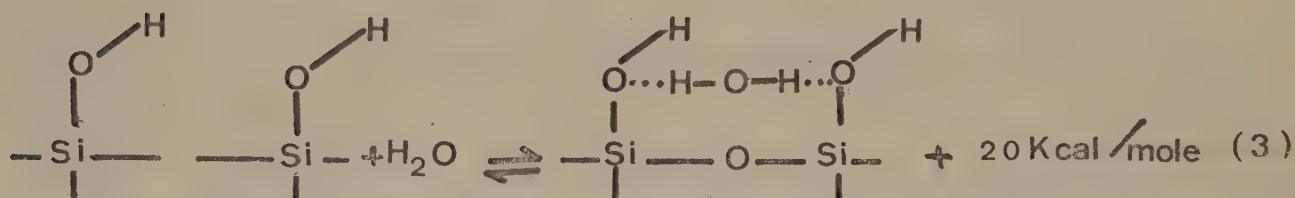
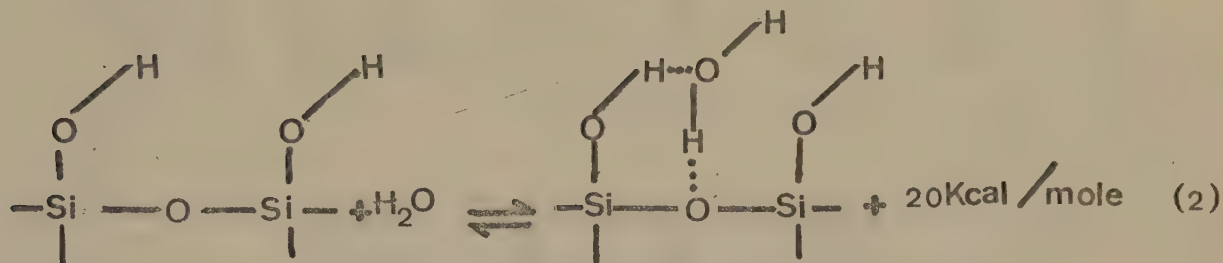
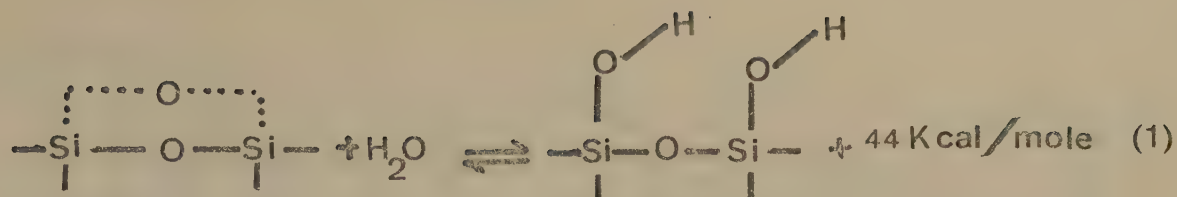


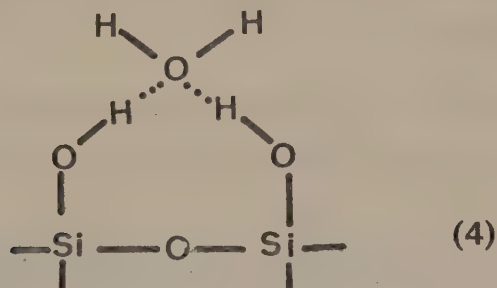
FIGURE 14 - LICHROSORB SI 60 remis à l'air après traitement sous vide à 750°C pendant deux heures. Masse de l'échantillon de départ = 25 mg.

- a) après remise en contact avec de la vapeur d'eau atmosphérique.
- b) après tirage au vide pendant une heure.
- c) après traitement sous vide à 200°C pendant deux heures.
- d) après traitement sous vide à 350°C pendant deux heures.

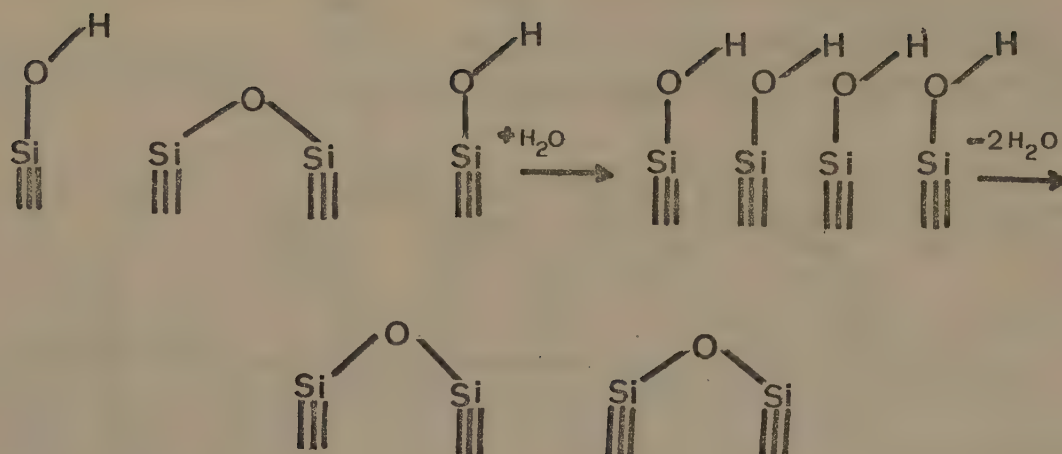
La diminution de l'intensité de la bande -OH à 3750 cm^{-1} après adsorption de vapeur d'eau rend compte de l'interaction par liaison hydrogène existant entre l'eau moléculaire et les groupements hydroxyles libres. Mac DONALD [82] a mis en évidence l'existence d'une telle interaction que SIDOROV et coll. [114, 115] jugeaient impossible. En effet ces derniers pensaient que l'eau moléculaire s'adsorbait seulement sur les groupements hydroxyles pontés. ANDERSON et WICKER-SHEIN [109], BOUTIN et PRASK [110] par diffusion des neutrons lents, ont trouvé qu'une partie de l'eau moléculaire superficielle est chimiquement liée à la surface des gels de silice. Après une étude microcalorimétrique EYRAUD [111] a proposé que l'eau pouvait s'adsorber à la surface d'un gel de silice sous les trois formes suivantes :



Une autre forme d'adsorption est envisagée par KISELEV [112] :



La disparition des bandes à 3480 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} traduit la disparition de l'eau moléculaire physisorbée. La disparition des épaulements basse fréquence à $3720, 3660$ et 3540 cm^{-1} après chauffage à 200°C montre que ces épaulements sont liés à la présence d'eau moléculaire chimisorbée. L'épaulement à 3660 cm^{-1} pourrait provenir, soit des -OH liés par pont hydrogène et créés par chimisorption dissociative sur un des ponts siloxanes (schéma 1), soit des -OH liés avec des molécules d'eau suivant les schémas 2, 3 et 4, ces molécules d'eau étant responsables de la bande à 3540 cm^{-1} . L'épaulement à 3720 cm^{-1} pourrait représenter la vibration -OH de l'extrémité libre de la molécule d'eau engagée dans une double liaison hydrogène suivant le schéma 2. Comme la bande à 3750 cm^{-1} n'a pas retrouvé son intensité initiale après chauffage à 350°C , on peut penser que l'eau s'est chimisorbée dissociativement suivant le schéma 1 mais sous une forme particulière :



DEMARQUAY, FRAISSARD et coll. [80] ont pu établir par R.M.N. que l'existence d'une telle chimisorption entraîne une élimination à température plus basse des hydroxyles isolés préexistants par condensation avec les deux hydroxyles formés.

III. 2.3 - LICHROSORB SI 60 soumis à la vapeur d'eau lourde à la température ambiante

L'échange isotopique a été réalisé à température ambiante, par admissions successives de vapeur d'eau lourde, sous une pression de 20 torrs, suivies d'évacuations sous vide.

Le taux d'échange peut devenir pratiquement complet après cinq admissions. L'échange se traduit par un affaiblissement progressif des bandes de valence -OH et par un accroissement des bandes de valence OD qui culminent en présence d'eau lourde vers 2500 cm^{-1} avec un léger épaulement vers 2750 cm^{-1} et un large épaulement compris entre 2680 et 2620 cm^{-1} (figure 15) tandis que la bande de valence -OH possède toujours son maximum vers 3450 cm^{-1} avec un épaulement à 3740 cm^{-1} . Sous vide, le maximum de la bande -OD se trouve à 2756 cm^{-1} avec un épaulement vers 2720 - 2730 cm^{-1} et une autre bande plus large à 2630 - 2640 cm^{-1} . Après chauffage à 200°C pendant deux heures, la bande à 2756 cm^{-1} a largement augmenté, l'épaulement à 2720 cm^{-1} est plus marqué et la bande à 2640 cm^{-1} s'est transformée en un large épaulement compris entre 2680 et 2640 cm^{-1} .

L'échange des groupes hydroxyles des silices en groupes deutéroxyles par de la vapeur d'eau lourde est déjà ancien puisqu'il a été utilisé par PIMENTEL et coll. dès 1953 [89] .

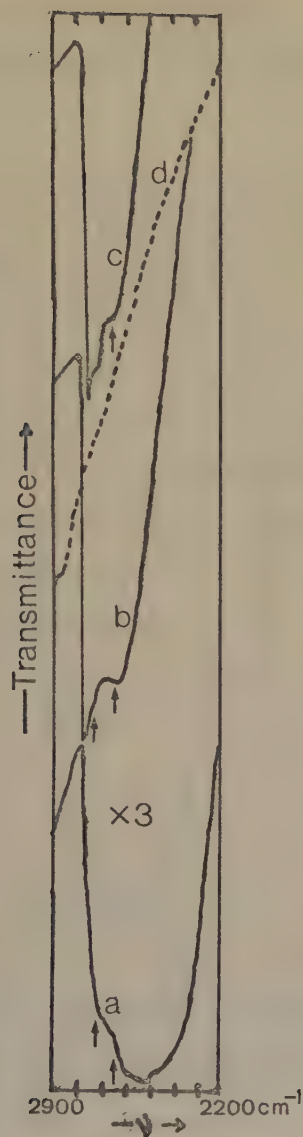


FIGURE 15 - LICHROSORB SI 60 deutérié à la température ambiante.

Masse de l'échantillon de départ : 24 mg.

- a) échantillon deutérié à l'air.
- b) après tirage au vide pendant une heure.
- c) après traitement sous vide à 200°C pendant deux heures.
- d) échantillon normal non deutérié à l'air.

Durant les différentes séquences de l'échange isotopique à température ambiante, le contour de la bande caractéristique des différentes vibrations de valence -OH diminue harmonieusement puis tend à disparaître. Ce résultat, analogue à celui obtenu par BENESI et JONES [101] avec une silice semble prouver que tous les -OH sont échangeables à température ambiante et donc situés à la surface de l'échantillon.

Le maximum de la bande -OD à 2756 cm^{-1} caractérise les groupes deutéroxyles libres puisque cette bande correspond à la bande -OH libres qui culmine à 3750 cm^{-1} ($k = 3750/2756 = 1,36$). Le maximum à 2500 cm^{-1} correspond à celui à 3450 cm^{-1} et caractérise l'eau lourde physisorbée puisque cette bande disparaît par tirage au vide à température ambiante et que son maximum coïncide pratiquement avec celui observé pour l'eau lourde liquide.

La bande à $2630\text{--}2640\text{ cm}^{-1}$ qui diminue et se transforme en épaulement après chauffage à 200°C correspond à l'épaulement observé entre 3580 et 3540 cm^{-1} après déshydratation de l'échantillon à 200°C .

HAMBLETON et coll. [113] observent une bande analogue vers 2630 cm^{-1} et l'attribuent à des hydroxyles suffisamment rapprochés pour être en interaction mutuelle par liaison hydrogène. KISELEV et coll. [87,88] observent l'évolution de la même bande pendant des adsorptions d'eau lourde sur des échantillons d'aérosil deutériés et ils l'attribuent à des molécules d'eau lourde sans interactions entre elles, non éliminées après chauffage à 200°C et adsorbées sur la surface en formant des liaisons hydrogène soit avec les groupes -OD libres, soit par l'intermédiaire de deutérium des molécules d'eau lourde. Cette interprétation est étayée par l'accroissement de la bande -OD libre à 2760 cm^{-1} après chauffage à 400°C . L'épaulement à 2720 cm^{-1} correspond à la bande -OH à $3660\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$ ($k = 3680/2720 = 1,35$). Il s'agit soit de groupes deutéroxyles en interaction par liaison hydrogène avec d'autres groupes deutéroxyles ou avec des molécules d'eau lourde, soit à des extrémités -OD libres des molécules D_2O adsorbées, encore que cette dernière hypothèse soit infirmée par l'observation de l'épaulement à $3710\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ attribué à la vibration de valence d'un -OH libre d'une molécule d'eau adsorbée à température ambiante sur un échantillon déshydraté à 750°C . Une étude infra-rouge plus détaillée est entreprise afin de préciser la nature et le type d'interaction des groupements hydroxyles liés. Nous tenterons également de préciser par analyse thermique différentielle les étapes de condensation des hydroxyles.

III. 2.4 - LICHROSORB SI 60 déshydraté à l'air.

Un examen comparatif des spectres des échantillons nous permet de distinguer trois domaines de traitement :

1° - Pour les températures allant jusqu'à 350°C , le traitement thermique est pratiquement sans action. Les spectres de l'échantillon à l'air puis sous vide et enfin après traitement à 200°C sont identiques à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec un échantillon non traité.

2° - Pour des températures comprises entre 400 et 700°C , à mesure que la température augmente la réhydratation devient de plus en plus difficile et l'importance relative de la bande des groupements hydroxyles libres augmente, (figure 16).

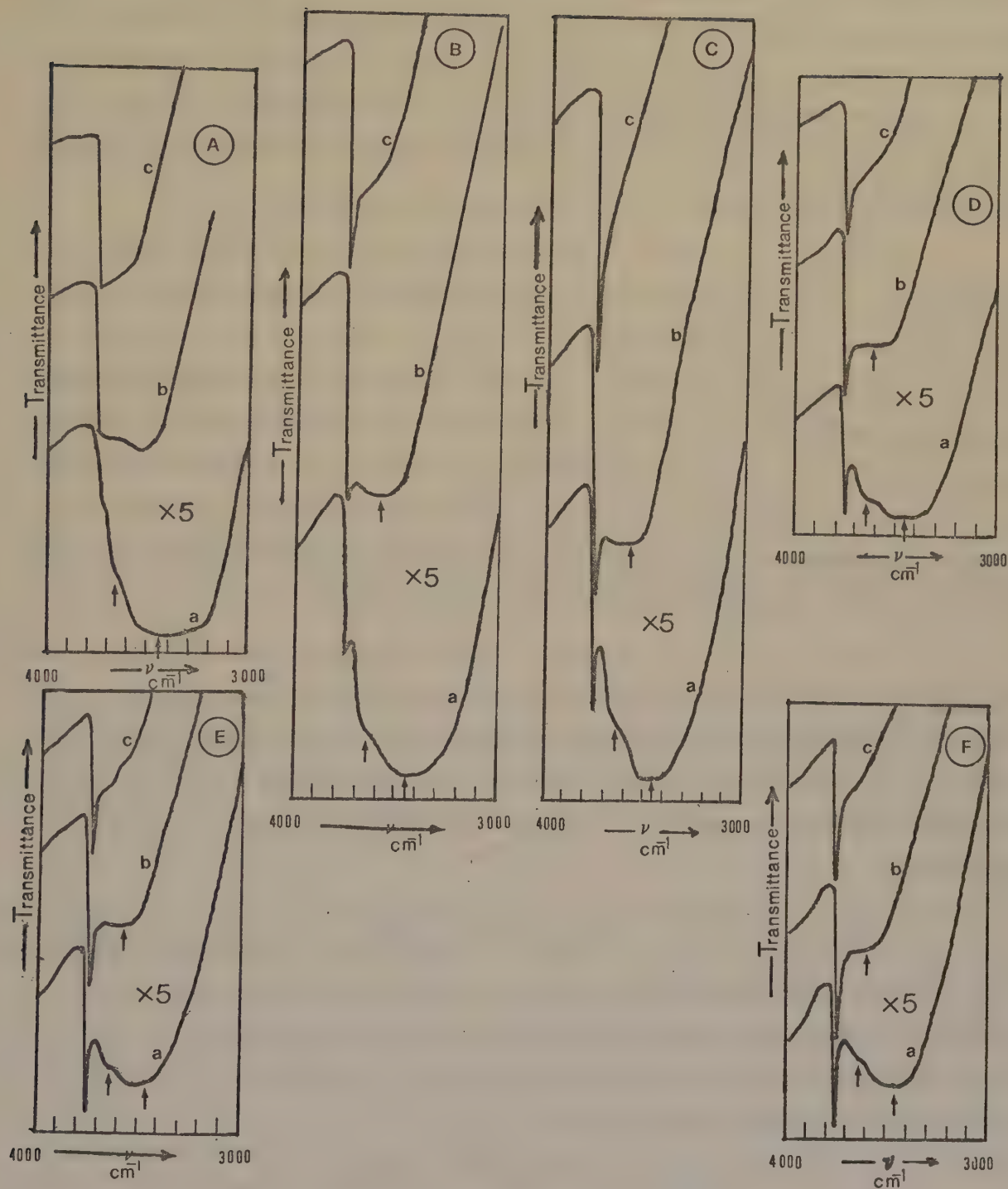


FIGURE 16 - LICHROSORB SI 60 traité à l'air pendant cinq heures puis ré-hydraté avec de la vapeur d'eau atmosphérique.

- A) 350°C, M=13 mg
- B) 450°C, M=21 mg
- C) 500°C, M=15 mg
- D) 550°C, M=24 mg
- E) 600°C, M=19 mg
- F) 700°C, M=16 mg

- a) échantillon à l'air
- b) après tirage au vide pendant une heure
- c) après traitement à 200°C sous vide pendant deux heures.

3° - Pour des températures égales ou supérieures à 750°C : la déshydroxylation est de plus en plus complète et la réhydratation de plus en plus difficile. Il faut noter que la présence de vapeur d'eau atmosphérique abaisse la température de début de frittage. Ces données sont à relier à la chute brutale de surface spécifique observée sur les mêmes échantillons (voir tableau XIII). Par conséquent, notre intérêt sera concentré sur les échantillons au second domaine.

Un examen plus attentif des spectres (figure 16) nous permet de faire plusieurs constatations avec l'accroissement de la température de traitement thermique.

- L'intensité de la bande de déformation de l'eau moléculaire diminue en même temps que l'intensité relative de la bande à 3500 cm^{-1} sur les échantillons à l'air, la première disparaissant presque à la mise sous vide, la seconde se déplaçant vers les hautes fréquences à 3560 cm^{-1} environ. Ces observations permettent d'affirmer que la quantité d'eau moléculaire physisorbée diminue quand la température de traitement augmente.

- L'importance relative de la bande des groupements hydroxyles libres à 3750 cm^{-1} augmente avec la température de traitement ce qui traduit l'accroissement du nombre d'hydroxyles libres par rapport au nombre d'hydroxyles liés. L'intensité de cette bande augmente également après la mise sous vide : certains groupements hydroxyles libres sont donc en interaction avec l'eau moléculaire physisorbée.

- Sur les échantillons à l'air, l'intensité relative de l'épaulement à $3640\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ diminue également avec la température de traitement thermique. Cet épaulement (caractéristique des groupements hydroxyles en interaction par liaison hydrogène soit entre eux, soit avec des molécules d'eau chimisorbée) traduit la diminution, soit du nombre des groupements hydroxyles liés, soit du nombre des molécules d'eau chimisorbées.

Ces deux explications peuvent être vérifiées :

1° - D'une part le nombre de groupes hydroxyles liés diminue en cours de déshydroxylation et s'annule pour des températures de l'ordre de 550°C, le nombre de ceux pouvant être reformés par chimisorption dissociative diminue également quand la température croît puisque le nombre de ponts siloxanes stabilisés augmente.

2° - D'autre part la quantité d'eau chimisorbée diminue également comme le montrent :

- l'affaiblissement du maximum à 3560 cm^{-1} caractéristique des molécules d'eau en interaction avec la surface et la diminution d'intensité relative de cette bande de basse fréquence sur les spectres des échantillons mis sous vide ainsi que sur ceux des échantillons chauffés à 200°C .,

- l'affaiblissement progressif de la traînée basse fréquence après chauffage à 200°C .,

- l'existence d'un épaulement vers 3720 cm^{-1} sur les spectres à l'air et sous vide des différents échantillons. Cet épaulement disparaît après traitement à 200°C . Il pourrait caractériser les vibrations -OH libres des molécules d'eau adsorbées sur la silice suivant le schéma 2 vu précédemment. ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ en solution dans $\text{CCl}_4 = 3705\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ gaz 3756 cm^{-1}).

III. 3 - FIXATION DE L'EAU SUR LES SILICES TRAITEES THERMIQUEMENT A PARTIR D'UNE MEME PHASE MOBILE A UNE CERTAINE TENEUR EN EAU.

Chacune des colonnes remplies avec les silices traitées thermiquement est conditionnée avec la phase mobile "anhydre" (dichlorométhane). La colonne ainsi activée est ensuite désactivée avec la phase mobile à une certaine teneur en eau (dichlorométhane à 1100 ppm H_2O). Toutes les colonnes sont désactivées avec la même phase mobile. La fin de l'activation comme celle de la désactivation, est contrôlée par l'établissement d'une valeur stable du facteur de capacité (k') du soluté de référence (linuron).

Le dosage de l'eau fixée de cette façon sur chaque colonne est réalisé comme pour les silices étudiées dans le chapitre II par la méthode KARL-FISCHER décrite dans le chapitre I. L'eau contenue dans la phase mobile est dosée avant passage sur la colonne (dans son état "d'activation maximum" obtenu par passage d'un volume suffisant de dichlorométhane "sec"), et à la sortie de la colonne dans la phase mobile récupérée. La différence existant entre ces deux phases donne la quantité d'eau fixée sur chaque colonne à partir de la même phase mobile (CH_2Cl_2 à 1100 ppm H_2O).

La courbe représentant la quantité d'eau (en gramme) fixée par gramme de silice traitée thermiquement, à partir d'une même phase mobile (CH_2Cl_2 à 1100 ppm H_2O), en fonction de la température de traitement thermique, est tracée sur la figure 17.

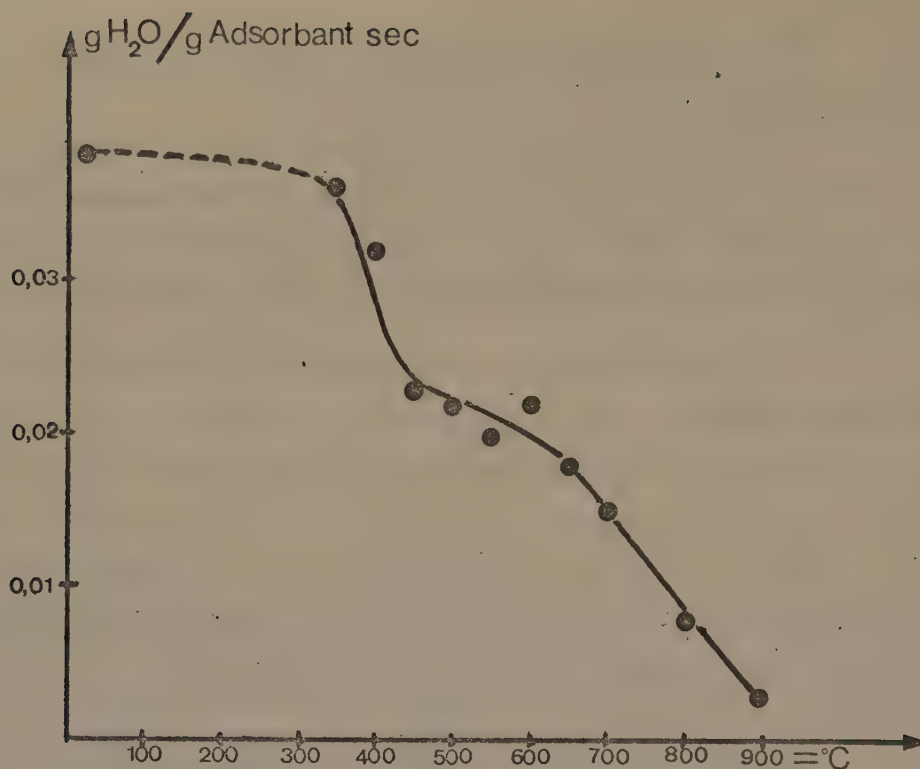


FIGURE 17 - Fixation de l'eau sur les silices traitées à différentes températures, à partir d'une phase mobile (dichlorométhane à 1100 ppm H₂O).

Sur cette courbe on remarque une brutale diminution d'eau fixée dans les colonnes pour les traitements thermiques entre 350° et 450°C par rapport à la silice normale non traitée. Ensuite pour les traitements thermiques entre 450°C et 600°C, on peut observer un certain ralentissement dans cette diminution de la quantité d'eau.

Après cet intervalle la quantité d'eau fixée diminue fortement au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente (figure 17). La quantité d'eau fixée sur la silice traitée thermiquement à 350°C est encore du même ordre de grandeur que celle fixée sur la silice normale non traitée. A titre de comparaison ces résultats peuvent être également traduits comme nous l'avons fait au précédent chapitre en nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å², en tenant compte de la variation de surface entraînée par nos traitements thermiques (tableau XIV).

Les résultats obtenus en infra-rouge montrent ainsi que les spectres de l'échantillon sont identiques quelle que soit la température de traitement thermique jusqu'à 350°C, qu'il s'agisse des spectres infra-rouges de l'échantillon à l'air, puis sous vide ou après un nouveau traitement jusqu'à 200°C.

TABLEAU XIV - Nombre de molécules d'eau fixées par 100 Å² (N_{H₂O} / 100 Å²) à partir de la phase mobile (dichlorométhane) à 1100 ppm H₂O pour les différentes silices traitées thermiquement.

Température t° C de traitement		300	400	500	650	700
Surface spécifique en m ² /g	463		441	455	435	367
N _{H₂O} / 100 Å ²	3,0	3,0	1,6	1,5	1,5	1,3

Pour des traitements thermiques supérieurs à 350°C les spectres obtenus dans les conditions citées ci-dessus montrent bien que la prise de l'eau atmosphérique par les échantillons traités thermiquement à ces températures élevées (> 350°C) devient de moins en moins importante, ceci provient évidemment de la condensation des groupements hydroxyles de surface [84,92,97,91] qui sont responsables de la fixation de l'eau moléculaire.

Ces différents domaines de température (t < 350°C, 350° < t < 550°C et t > 550°C) sont également observés sur la figure 12 représentant le pourcentage de perte en poids de l'échantillon en fonction de la température de traitement. Cette étude thermogravimétrique ayant été réalisée à l'air, elle ne nous permet pas d'explicitier davantage, ni d'appuyer les résultats obtenus en infra-rouge.

III. 4 - CINETIQUES D'ACTIVATION (DESORPTION DE L'EAU) ET DE DESACTIVATION (ADSORPTION DE L'EAU) EN CHROMATOGRAPHIE EN COLONNE EN FONCTION DU TRAITEMENT THERMIQUE.

La figure 18 représente le volume (exprimé en volumes morts de colonne) de la phase mobile (1100 ppm H₂O) nécessaire pour désactiver les colonnes déjà activées avec le dichlorométhane "sec", et le volume (volumes de colonne) de la phase mobile "anhydre" nécessaire pour réactiver chaque colonne déjà désactivée avec la phase mobile à 1100 ppm H₂O (dichlorométhane), en fonction de la température de traitement thermique de la silice étudiée.

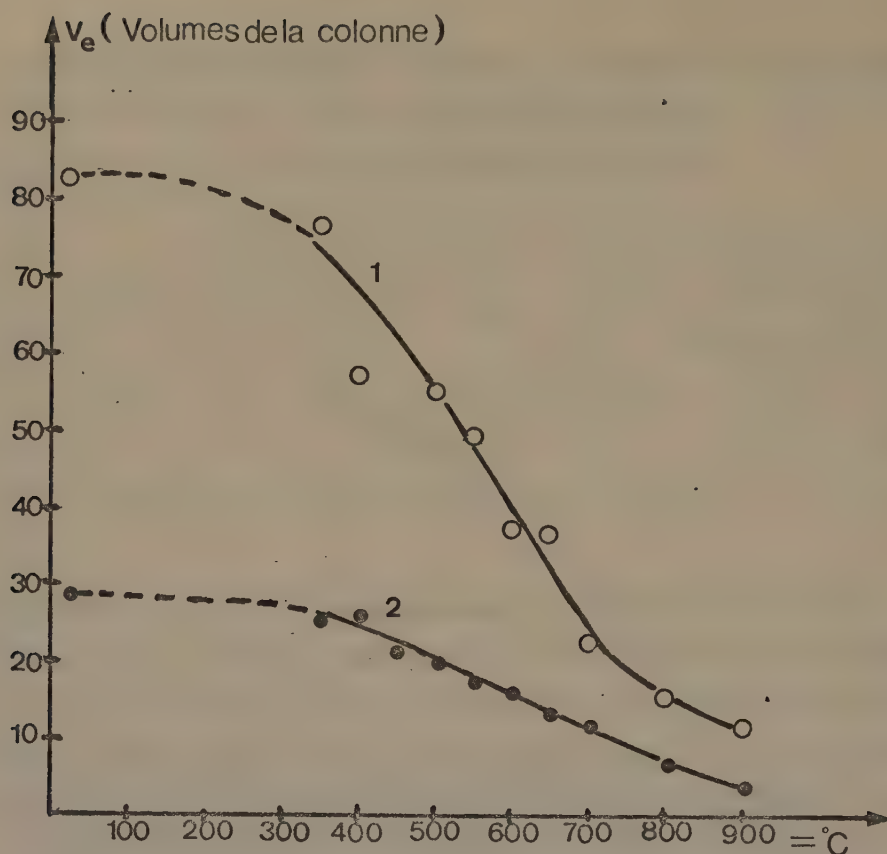


FIGURE 18 - Volume V_e (volumes de la colonne) d'équilibre d'activation et de désactivation en fonction du traitement thermique. 1 : Désorption d'eau ; 2 : Adsorption d'eau.

Dans les deux cas, le volume de la phase mobile nécessaire pour équilibrer la colonne à un état d'activation ou de désactivation donné a été déterminé en suivant l'évolution du facteur de capacité k' du linuron en fonction du volume d'éluant (dichlorométhane) à l'aide d'injections successives, jusqu'à l'établissement d'une rétention stable (k') du soluté de référence (linuron).

D'après les deux courbes (figure 18), le volume nécessaire (volumes de colonne) pour désactiver ou pour réactiver chaque colonne diminue avec l'augmentation de la température de traitement thermique de la silice. A 350°C le volume nécessaire dans les deux cas est pratiquement le même qu'avec la silice normale non traitée. Ceci vient encore appuyer nos conclusions précédentes selon lesquelles jusqu'à 350°C il n'y a aucune modification notable des silices.

Le volume nécessaire pour réactiver une colonne déjà désactivée est beaucoup plus élevé que celui nécessaire pour désactiver cette même colonne déjà réactivée pour chaque traitement thermique (figure 18).

Ceci a déjà été observé sur des silices non traitées : la cinétique d'adsorption est beaucoup plus rapide que la cinétique de désorption. Ainsi l'équilibre de la colonne s'établit de plus en plus vite à mesure que la température de traitement thermique augmente : le nombre de groupes hydroxyles de surface diminue et par conséquent les cinétiques d'échange entre les phases mobile et stationnaire deviennent plus rapides.

Cette remarque serait importante dans le cas de l'utilisation de gradient d'élution ou dans le cas de la chromatographie préparative. En effet, le problème de la régénération du support (retour aux conditions initiales) est alors primordial. Il serait intéressant d'obtenir une régénération du support en un temps minime tout en conservant une bonne efficacité et sélectivité.

III. 5 - EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES EN COLONNE

Nous avons étudié les variations de la rétention (k') et de la sélectivité (α) en fonction du traitement thermique avec plusieurs solutés et phases mobiles.

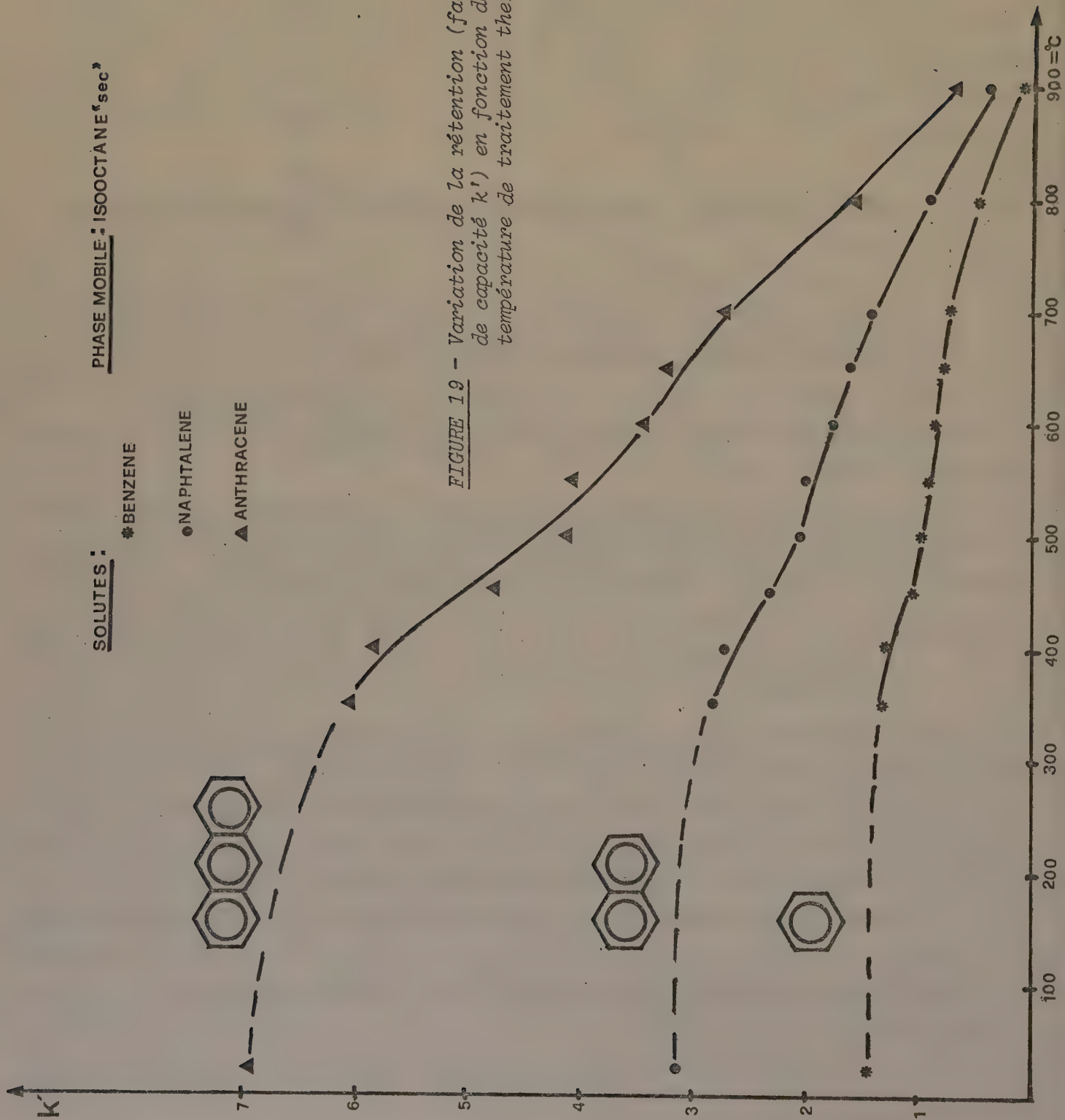
Avec les trois hydrocarbures aromatiques : benzène, naphthalène et anthracène en utilisant l'isooctane "sec" comme phase mobile, les facteurs de capacité k' de ces trois solutés diminuent avec l'augmentation de la température de traitement thermique du LICHROSORB SI 60 (figure 19).

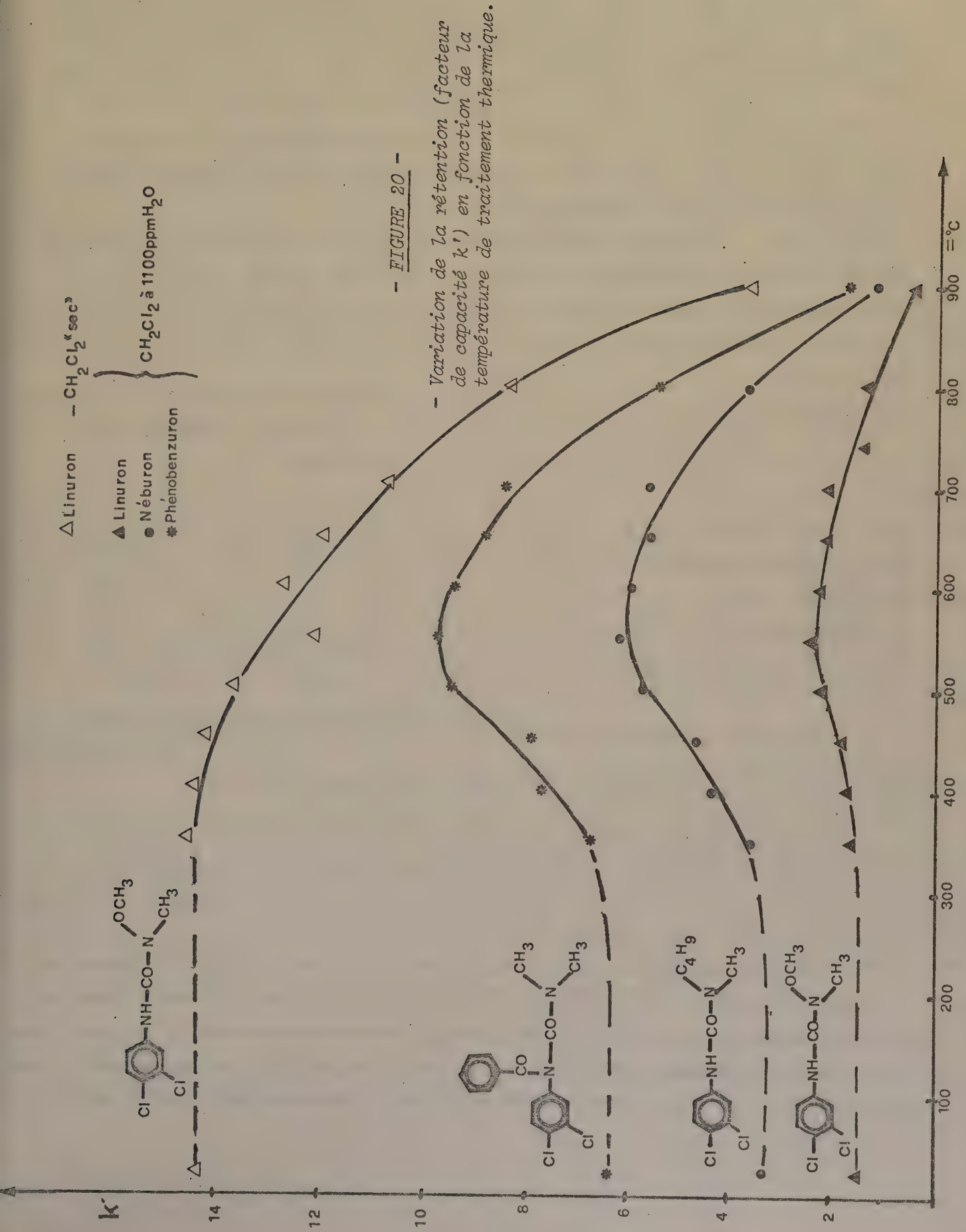
La sélectivité (α) entre les deux solutés : naphthalène et benzène diminue à partir de 600°C (tableau XV) tandis que pour les deux autres solutés anthracène et naphthalène, la sélectivité commence à diminuer à 450°C (tableau XV).

TABLEAU XV - Variation de la sélectivité en fonction de la température de traitement thermique. Phase mobile : isooctane "sec". Solutés : benzène, naphthalène, et anthracène.

T°C du traitement thermique	T°C ambiante	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	800°C	900°C
α naphthalène/benzène	2,10	2,10	2,09	2,13	2,03	2,11	1,95	1,95	1,88	1,73	1,61
α Anthracène/naphthalène	2,19	2,18	2,13	2,06	2,00	2,01	1,98	2,01	1,91	1,75	1,70

Dans le cas du linuron avec le dichlorométhane "sec", le facteur de capacité k' commence à diminuer d'une façon significative à partir de la température de traitement thermique de 550°C. A partir de 700°C le k' du linuron chute plus brutalement (figure 20).





Avec les trois solutés : linuron, néburon et phénobenzuron, en utilisant le dichlorométhane à 1100 ppm H₂O comme phase mobile (chaque colonne était activée préalablement avec du dichlorométhane "sec"), les facteurs de capacité k' augmentent à partir de la silice traitée thermiquement à 350°C pour passer par un domaine dans lequel ils sont maxima entre 500°C et 650°C. Après cet intervalle, les k' chutent pour prendre des valeurs inférieures à celles obtenues avec la silice normale non traitée et la silice traitée à 350°C dans le cas de traitement thermique de 800°C. (figure 20).

Dans un tel système, la sélectivité du couple linuron-néburon augmente de 2,2 à 2,8 de la silice normale non traitée à la silice traitée thermiquement à 900°C. Par contre, la sélectivité du couple phénobenzuron-néburon diminue de 1,9 à 1,4 de la silice normale non traitée à la silice traitée thermiquement à 900°C. (tableau XVI).

TABLEAU XVI - Variation de la sélectivité en fonction de la température de traitement thermique. Phase mobile : dichlorométhane à 1100 ppm H₂O.
Solutés : linuron, néburon et phénobenzuron.

T°C de traitement thermique	T°C ambiante	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	800°C	900°C
α néburon/ linuron	2,18	2,24	2,42	2,50	2,53	2,57	2,63	2,59	2,59	2,60	2,84
α phénobenzuron/ néburon	1,91	1,84	1,76	1,67	1,66	1,57	1,55	1,57	1,49	1,46	1,40

En ce qui concerne la sélectivité il est bien évident, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre II, que la nature des solutés ainsi que celle du couple phase mobile-phase stationnaire joue un rôle important.

Avec des phases mobiles "anhydres" telles que "l'isooctane sec" et le dichlorométhane "sec", la silice possède son état "d'activation maximum" (voir chapitre II). Dans ce cas, ce sont seulement les -OH existant à la surface des silices et les caractéristiques géométriques qui vont surtout déterminer les rétentions.

Par traitement thermique de la silice, il a été trouvé que le nombre de groupements hydroxyles de la surface diminue au fur et à mesure que la température de traitement augmente [84,91,92,97]. Pour les hautes températures, (ici interviennent la durée du traitement thermique, la nature de la silice et l'atmosphère dans laquelle on fait le traitement thermique, c'est à dire sous vide ou à l'air) la

silice subit une réduction de la surface spécifique avec élargissement du diamètre moyen des pores $|97,100,98|$. Dans notre cas, nous avons trouvé une réduction de la surface spécifique qui commence vers $650^{\circ}\text{--}700^{\circ}\text{C}$ (réduction entre 6,0 et 22,8 %) jusqu'à la température à laquelle la chute de surface spécifique est 91,5 % par rapport à la silice non traitée.

D'après ces données, il nous paraît très raisonnable de dire que dans un premier temps, pour les basses températures ($< 650^{\circ}\text{C}$) la chute des rétentions obtenue avec une phase mobile "anhydre" a pour origine une diminution du nombre global de groupements hydroxyles condensés par effet thermique ; dans un deuxième temps, pour les hautes températures ($> 650^{\circ}\text{C}$), c'est surtout la déformation géométrique de la silice qui joue un rôle supplémentaire sur la diminution de la rétention. Ainsi il n'est pas étonnant que les courbes des k' en fonction du traitement thermique (figures 15 et 20) possèdent vers les hautes températures des formes assez brutales. Ceci est le cas des hydrocarbures aromatiques et du linuron avec des phases mobiles "anhydres". Cette rétention dépend aussi de la nature des interactions entre les solutés et les sites disponibles à la surface de la silice. C'est ainsi qu'avec le dichlorométhane "sec" comme phase mobile, le linuron est assez retenu jusqu'à une température de traitement de la silice comprise entre $500^{\circ}\text{--}550^{\circ}\text{C}$; après cet intervalle, son facteur de capacité k' chute brutalement ; par contre avec l'isooctane "sec", les hydrocarbures aromatiques : benzène, naphthalène et anthracène s'avèrent plus sensibles aux changements de la nature des surfaces de silice avec la température de traitement thermique et leurs facteurs de capacité k' diminuent au fur et à mesure que la température augmente.

Avec une phase mobile contenant de l'eau telle que le dichlorométhane à 1100 ppm H_2O nous avons déjà signalé l'obtention d'un maximum des facteurs de capacité k' de trois solutés : linuron, néburon et phénobenzuron situé vers les températures de traitements thermiques comprises entre 500° et 650°C .

En partant des résultats obtenus par la méthode KARL-FISCHER, la spectrométrie infra-rouge et les mesures des surfaces spécifiques, nous allons tenter d'interpréter les formes originales des courbes de la figure 20.

Le dosage de l'eau fixée sur les silices à partir de la phase mobile à 1100 ppm H_2O , par KARL-FISCHER, montre une diminution de cette teneur en eau au fur et à mesure que la température de traitement augmente, ceci à partir de

350°C. Ces résultats sont aussi confirmés par l'étude spectrale en infra-rouge, (voir paragraphe III.2).

La chute de surface spécifique est obtenue vers les hautes températures de traitement thermique (650°-700°C.).

D'après ces données on peut distinguer trois étapes :

1° - les rétentions identiques obtenues avec les deux silices normale non traitée et traitée à 350°C correspondant au même état d'activation des deux colonnes (résultat obtenu par KARL-FISCHER : fixation d'un peu plus de 3 H₂O par 100 Å² dans le cas présent),

2° - la montée dans les courbes des rétentions en fonction de la température de traitement thermique, obtenue à partir de 350°C jusqu'à un maximum situé vers 500-650°C correspond à la diminution de la teneur en eau fixée sur les silices traitées dans cet intervalle de température et une surface spécifique pratiquement constante ; il faut rappeler que dans cet intervalle, la spectrométrie infra-rouge a montré que le nombre de -OH libres tend d'abord à augmenter et à passer par un maximum. Ainsi avec la teneur en eau stabilisée dans la zone précédente, les sites les plus actifs se trouvaient neutralisés et les rétentions étaient plus faibles. Dans cette nouvelle zone (fixation d'environ 1,5 H₂O / 100 Å²) la disparition progressive de tels sites au profit de -OH libres supplémentaires (remplacement partiel) conduirait alors à une meilleure activité chromatographique.

Ce phénomène n'était pas observé avec le dichlorométhane "sec" qui ne permettait pratiquement pas d'interposer l'eau entre les différents types de groupements hydroxyles et les solutés;

3° - la chute de la rétention à partir de 600-650°C correspond à la chute de la surface spécifique.

III. 6 - CONCLUSION

Du point de vue pratique, il existe donc bien une correspondance entre les désactivations des silices obtenues, d'une part par traitement thermique et d'autre part par addition d'une certaine quantité d'eau sur le support. Plus la quantité d'eau nécessaire pour une séparation donnée est importante, plus la température de traitement du support doit être élevée. Il faut cependant être prudent car suivant le type de solutés étudiés, l'affinité de ces derniers pour l'eau joue un rôle important.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS A DES SILICES MODIFIEES

par

ADDITION D'EAU ET PAR TRAITEMENT THERMIQUE

Dans ce chapitre nous nous limitons à présenter quelques exemples de séparations qui ont été réalisées en utilisant les deux types de modifications des silices : addition d'eau et traitement thermique.

IV. 1 - SILICES MODIFIEES PAR L'EAU

IV. 1.1 - Cas de phases mobiles à composant unique

Les données acquises en chromatographie en couches minces (CCM) sont très précieuses pour la mise au point de systèmes chromatographiques en colonne (CC). Dans le cas de silices modifiées par l'eau, les premiers essais peuvent également être faits en CCM., c'est ce que montre la figure 21 qui représente les séparations d'herbicides obtenues pour différentes modifications de l'adsorbant (=différents taux d'humidité relative).

Elle montre également que la meilleure séparation a lieu pour un taux d'humidité relative de l'adsorbant de 56 % ou légèrement inférieur ($\approx 10-12 \text{ H}_2\text{O} / 100 \text{ Å}^2$). En se reportant aux isothermes tracés à partir de phase liquide (CH_2Cl_2 voir figure 10), on peut déduire la teneur en eau correspondante nécessaire pour une séparation identique en colonne ($\approx 10 \text{ H}_2\text{O} / 100 \text{ Å}^2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$ saturé en H_2O).

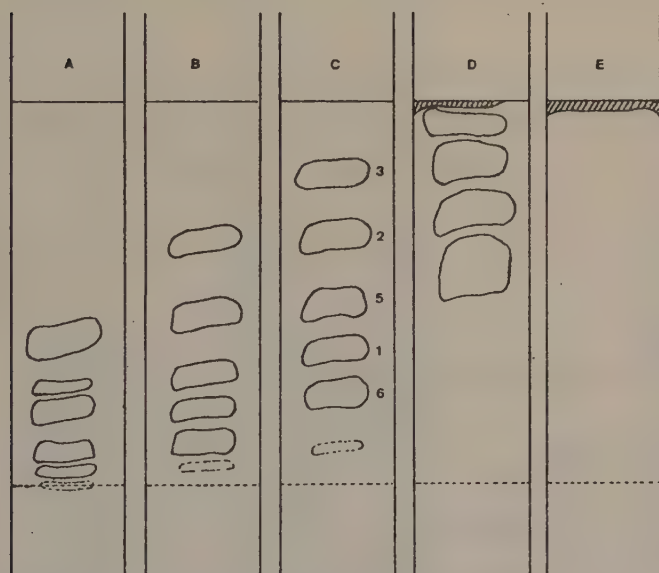


FIGURE 21 - Chromatographie sur couches minces des herbicides 1-3; 5 et 6 (voir tableau XVII ci-contre) pour différents taux d'humidité relative. A=21% ; B=35% ; C=56% ; D=74,5% ; E=88%.

Phase mobile : dichlorométhane MERCK.

No.	Substance	Structure
1	Diuron	<chem>Clc1ccc(NC(=O)N(C)C)cc1Cl</chem>
2	Néburon	<chem>CCCCN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1Cl</chem>
3	Linuron	<chem>COCN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1Cl</chem>
4	Monuron	<chem>CN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1Cl</chem>
5	Phénobenzuron	<chem>CN(C)C(=O)N(c1ccccc1)C(=O)c2ccc(Cl)cc2Cl</chem>
6	Isoproturon	<chem>CC(C)Cc1ccc(NC(=O)N(C)C)cc1</chem>

- **TABLEAU XVII** -
Herbicides étudiés.

La figure 22 représente le chromatogramme obtenu dans ces conditions en colonne. Les prévisions fournies par les données CCM sont, dans ce cas, bien confirmées. Il faut noter que ceci n'est valable que si les adsorbants utilisés en CCM et en colonne sont identiques.

FIGURE 22 - Séparation des herbicides.

colonne : 25 cm x 3mm I.D.

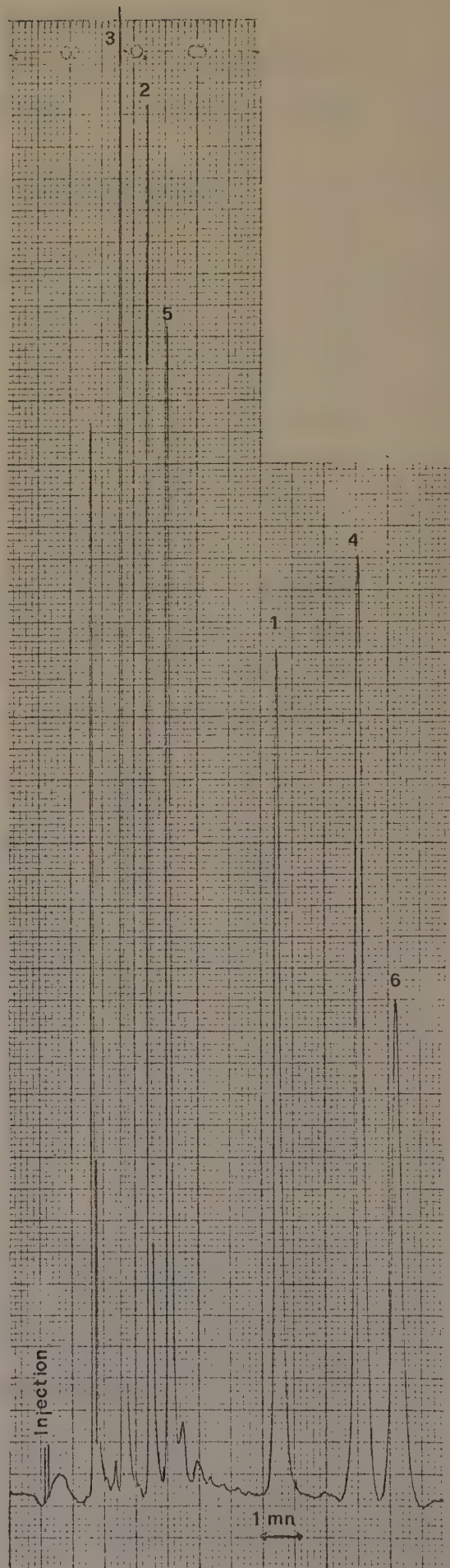
- LICHROSORB SI 60, 5 μ m

Phase mobile : dichlorométhane saturé en eau
(2000 ppm H_2O).

Détection U.V. : 254 nm.

Vitesse linéaire : 0,35 cm/s.

ΔP = 110 bars.



IV. 1.2. - Cas de phases mobiles complexes

Pour certaines analyses, les phases mobiles utilisées sont plus complexes (mélanges binaires du type hydrocarbure-alcool ou dichlorométhane-alcool) mais les séparations des solutés demandent toujours une certaine désactivation du support. Ceci implique de nouveau l'introduction d'eau dans ce type de phases mobiles.

Les figures 23 à 27 représentent les séparations de divers composés pharmaceutiques avec des phases mobiles (du type CH_2Cl_2 -isopropanol) modifiées par l'eau. La teneur en eau est ajustée dans la phase mobile de la façon suivante : le mélange CH_2Cl_2 -isopropanol est préparé avec la composition indiquée (V/V) puis un volume moitié d'eau est ajouté à ce mélange dans une ampoule à décanter. Après saturation et décantation, la phase inférieure est prélevée et utilisée comme phase mobile.

Les dénominations communes, noms de marque et formule de ces divers solutés sont indiqués dans les tableaux (I à IV) en annexe.

FIGURE 23 - Séparation de barbituriques.

Colonne : 15 cm x 4,6 mm I.D.

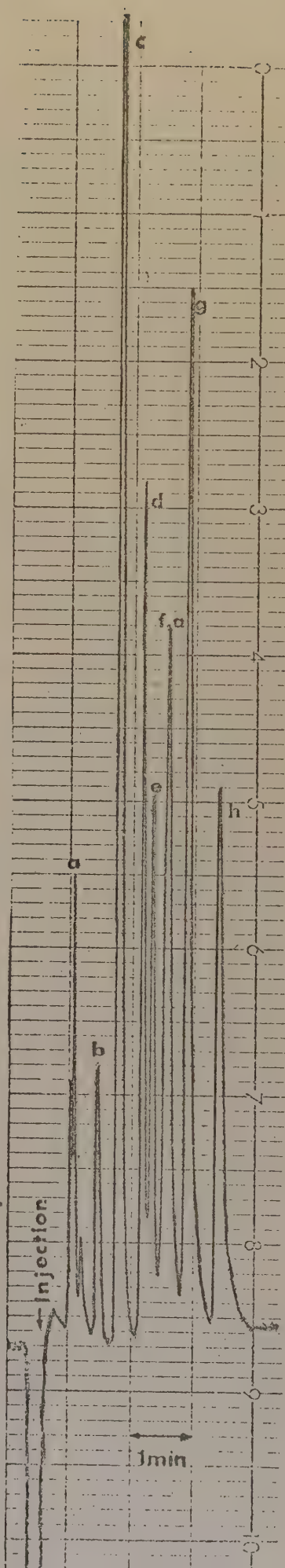
-PARTISIL 5

Phase mobile :

CH_2Cl_2 -isopropanol (97,5-2,5) saturé en eau.

Enregistrement : 1 cm/min. Détection U.V. : 254 nm.

a : Allobarbitol ; b : Prominal ; c : Hexobarbital ;
d : Secobarbital ; e : Tétrallobarbitol ;
f, a : Amobarbital ; g : Phénobarbital ; h : Barbital.



- FIGURE 24 -

Séparation de phénothiazines.

Colonne : 20 cm x 4,6 mm I.D.

- LICHROSORB SI 60 5 μ m

Phase mobile :

-CH₂Cl₂-Isopropanol (92-8)

saturé en eau.

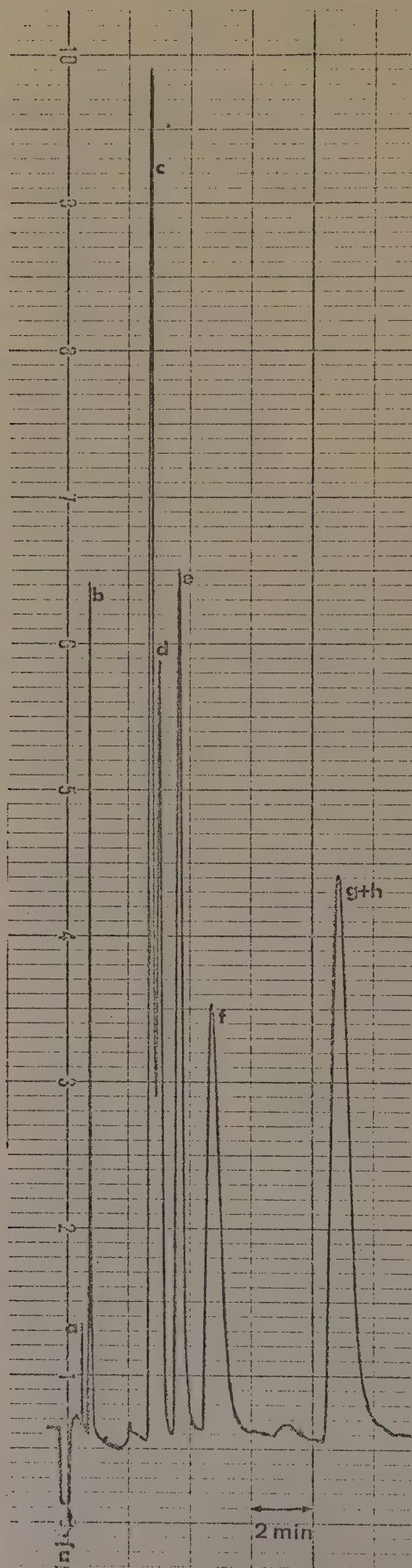
$\Delta P = 260$ bars. Détection U.V. : 254 nm.

Enregistrement : 5 mm/min.

a,b : Théralène ; c : Phénergan ;

d : Nozinan ; e : Largactil ;

f : Doxergan ; g : Témentil ; h : Moditen.



- FIGURE 25 -

Séparation de benzodiazépines

Colonne : 20 cm x 4,6 mm I.D.

- LICHROSORB SI 60 5 μ m.

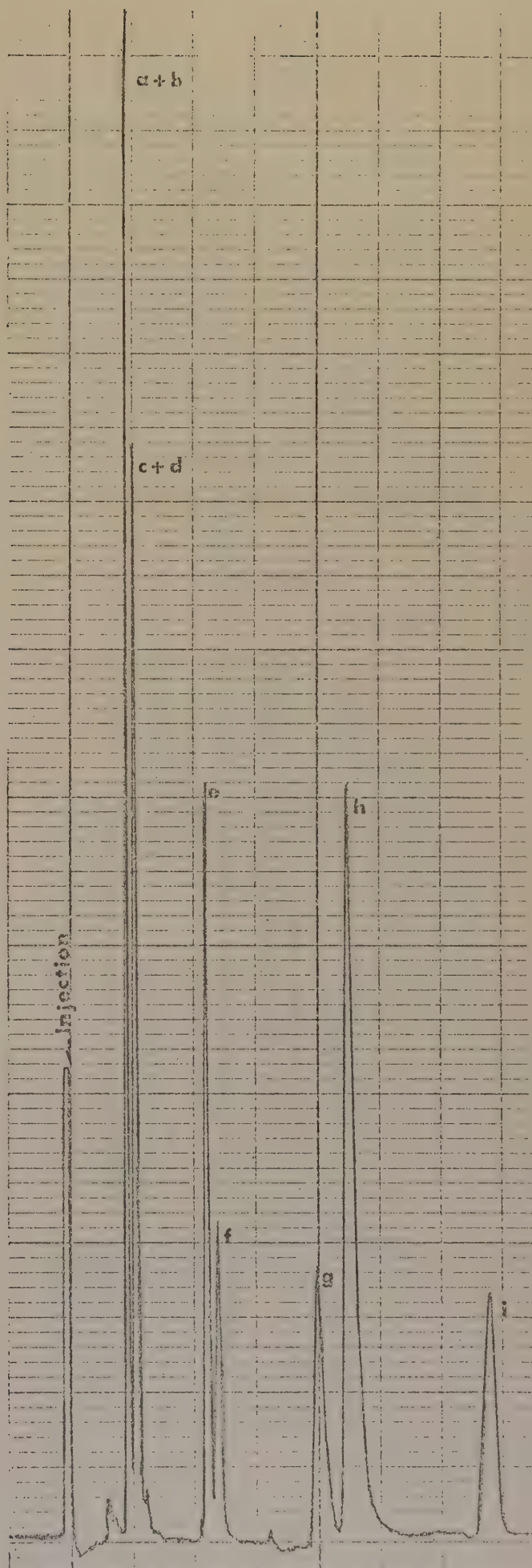
Phase mobile :

- CH_2Cl_2 -Isopropanol (96-4)
saturé en eau.

$\Delta P = 75$ bars. Enregistrement 5 mm/mn.

Détection U.V. : 254 nm.

a : Nobrium ; b : Clobazam ; c : Valium ;
d : Myolastan ; e : Mogadon ; f : Tranixène
g : Téresta ; h : Séresta ; i : Librium.



- FIGURE 26 -

Séparation de dibenzazépines.

Colonne : 15 cm x 4,6 mm I.D.

- LICHROSORB SI 60 5 μ m.

Phase mobile :

- CH_2Cl_2 -Isopropanol (90-10)

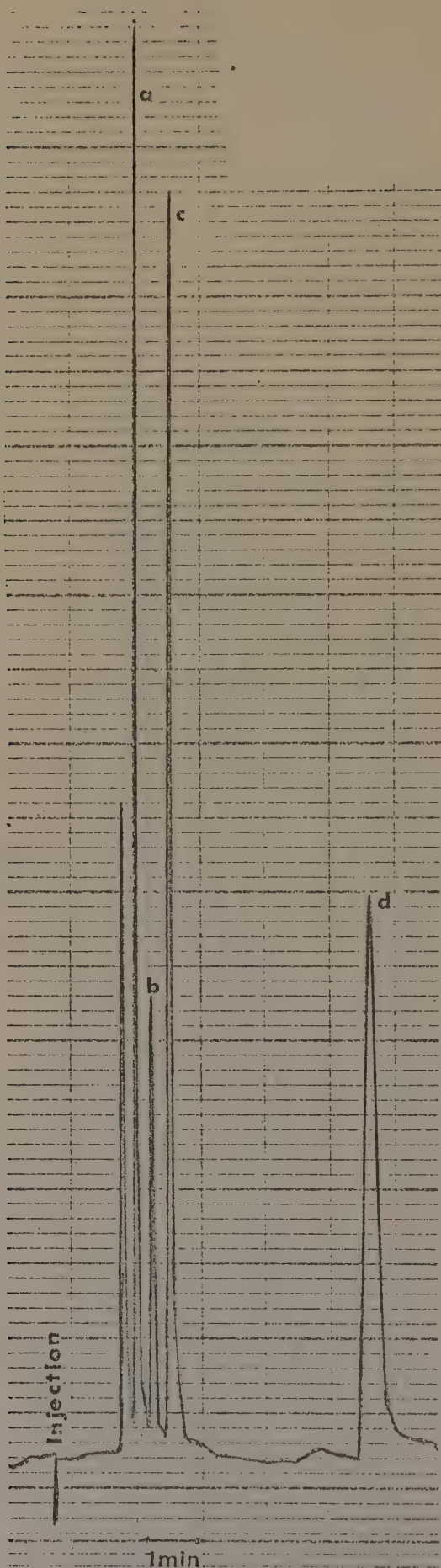
saturé en eau + NH_3

$\Delta P = 60$ bars. Enregistrement : 1cm/min.

Détection U.V. : 254 nm.

a : Surmontil ; b : Anafranil ;

c : Tofranil ; d : Insidon.



- FIGURE 27 -

Séparation de stéroïdes.

Colonne : 15 cm x 4,6 mm I.D.

- LICHROSORB SI 60 5 μ m.

Phase mobile :

- Isooctane- CH_2Cl_2 -Isopropanol
(80-10-10) + 0,25 % H_2O

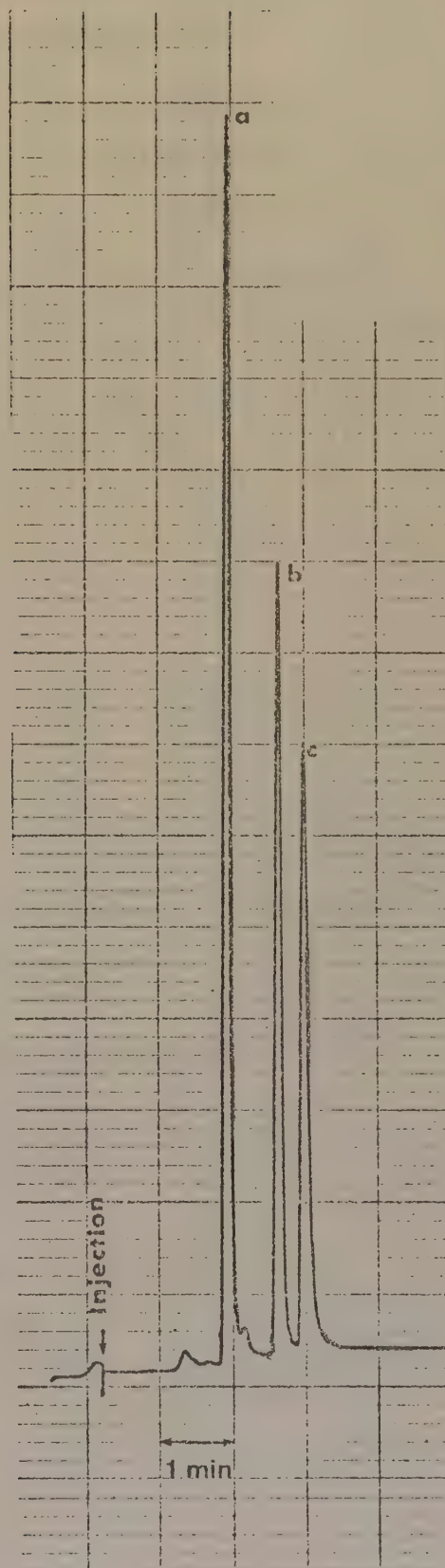
$\Delta P = 120$ bars. Enregistrement : 10 mm/min.

Détection U.V. : 236 nm.

a : Acétate de testostérone ;

b : Δ Progestérone

c : cis-testostérone.



IV. 2 - MODIFICATIONS DES SILICES PAR TRAITEMENT THERMIQUE

IV. 2.1 - Cas de phases mobiles à composant unique.

Deux types de séparation ont été étudiés sur des silices traitées à différentes températures, l'un avec l'isooctane comme phase mobile, l'autre avec le dichlorométhane.

- Séparation d'hydrocarbures aromatiques.

Cet exemple n'exigeait pas un traitement thermique mais il illustre bien les améliorations apportées par ce dernier, en particulier une parfaite symétrie des pics. L'évolution de la séparation en fonction du traitement thermique est représentée sur les figures 28, 29 et 30.

Sur la figure 30, on peut observer une diminution importante des rétentions due à la chute de surface spécifique du support à 800°C.

- Séparation d'herbicides

Il faut noter dans ce cas (traitement thermique : 550°C) que les rétentions restent importantes, ce qui correspond à un nombre supérieur de OH/100 Å² (figures 31 et 32). On a toujours une très bonne symétrie des pics. Pour ce système, le traitement thermique rend le contrôle des conditions opératoires moins strict (contrôle de la teneur en eau).

IV. 2.2. - Cas de phases mobiles à plusieurs composants.

La séparation de barbituriques sur des silices traitées à diverses températures est représentée sur les figures 33, 34, 35 et 36.

Ici, l'évolution des rétentions est peu sensible mais il semble que la sélectivité joue davantage. En effet l'amobarbital et le phénobarbital sont totalement résolus sur le support non traité mais ne le sont plus pour un traitement de 450-500°C ; par contre l'évolution de la résolution pour le couple phénobarbital-barbital est exactement contraire.

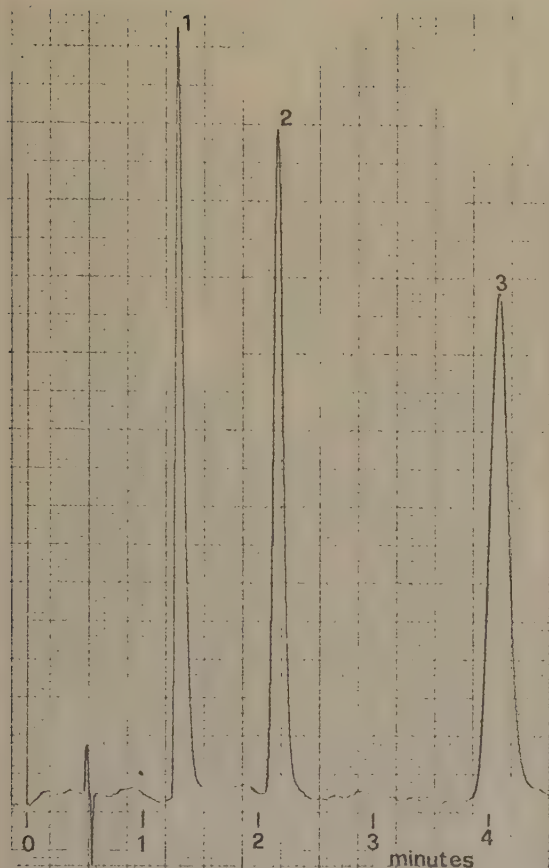


FIGURE 28 - LICHROSORB SI 60
EF54.

Colonne de 10 cm de longueur
et de 4,6 mm de diamètre interne.
Phase mobile : isooctane "sec";
 $\Delta P = 50$ bars;
Vitesse linéaire : 0,32 cm/s.
Détection U.V. : 254 nm.
(1) Benzène; (2) Naphtalène ;
(3) Anthracène.

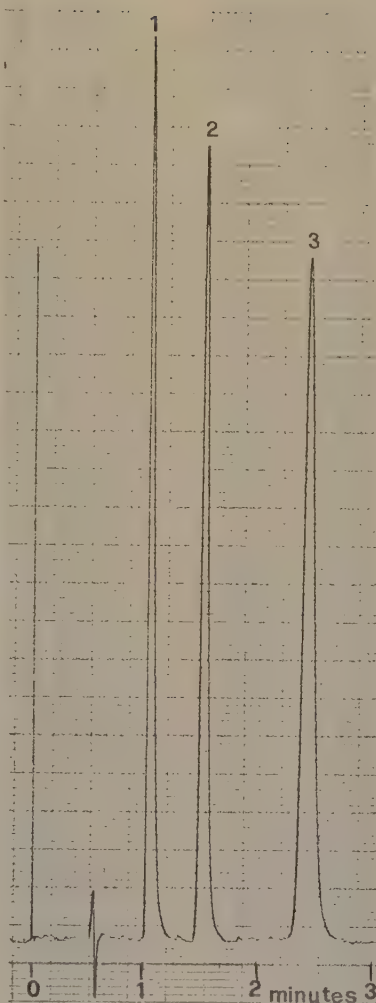


FIGURE 29 - LICHROSORB
SI 60 EF54 traité à
600°C.

vitesse linéaire :
0,31 cm/s .
les autres conditions
sont les mêmes que sur
la figure 28.

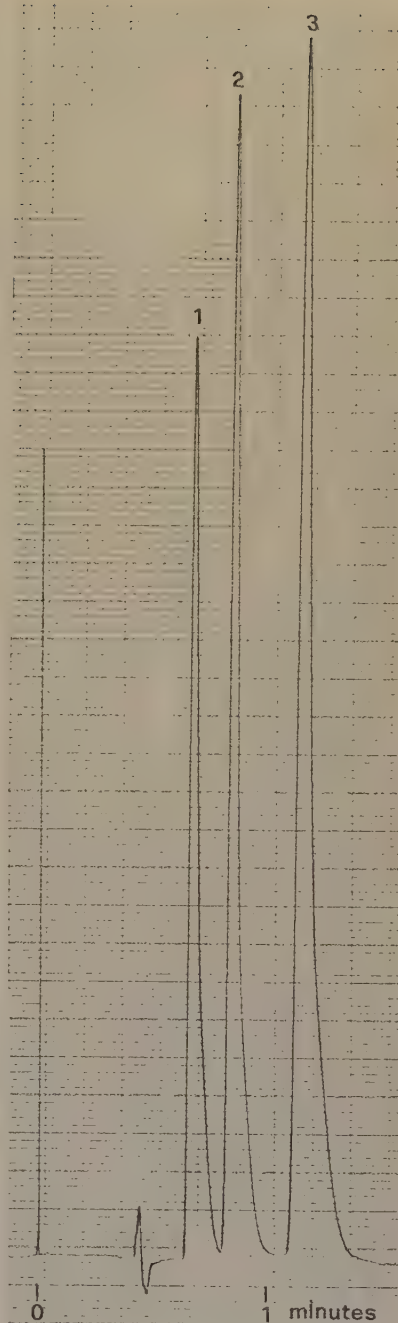


FIGURE 30 - LICHROSORB SI 60
EF54 traité à 800°C.

$\Delta P = 40$ bars, vitesse li-
néaire : 0,38 cm/s.
les autres conditions sont
les mêmes que sur la
figure 28.

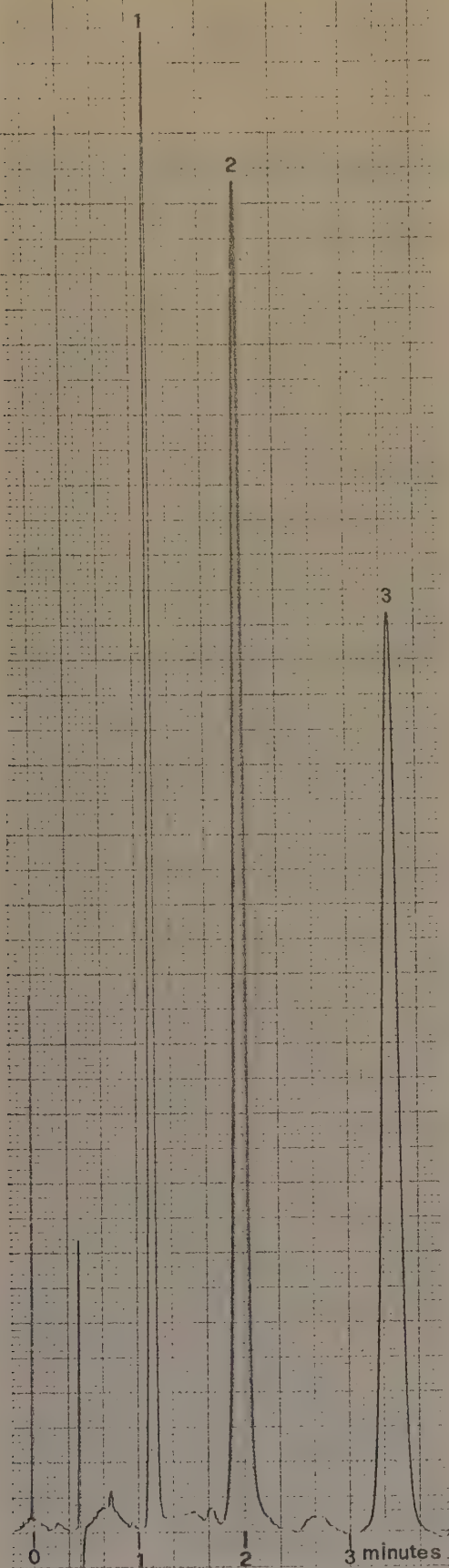


FIGURE 31 - LICHROSORB SI 60 EF₅₄
Colonne de 10 cm de longueur et
de 4,6 mm de diamètre interne.
Phase mobile : CH₂Cl₂ à 1100 ppm H₂O.
 $\Delta P = 58$ bars.
Vitesse linéaire : 0,35 cm/s.
Détection U.V. : 254 nm. (1) : Linuron;
(2) : Néburon ; (3) : Phénobenzuron.

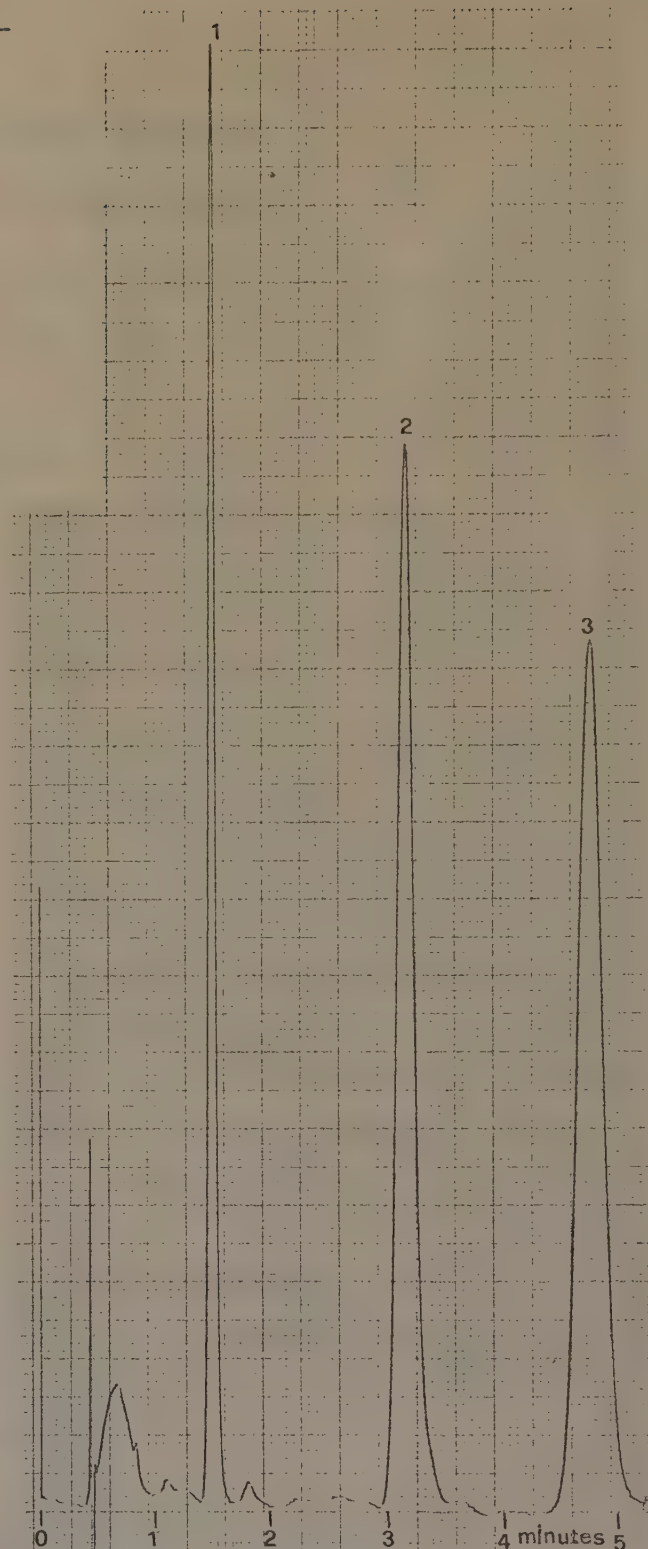


FIGURE 32 - LICHROSORB SI 60
EF₅₄ traité à 550°C.

$\Delta P = 48$ bars ;
Vitesse linéaire : 0,37 cm/s.
Les autres conditions sont les
mêmes que sur la figure 31.

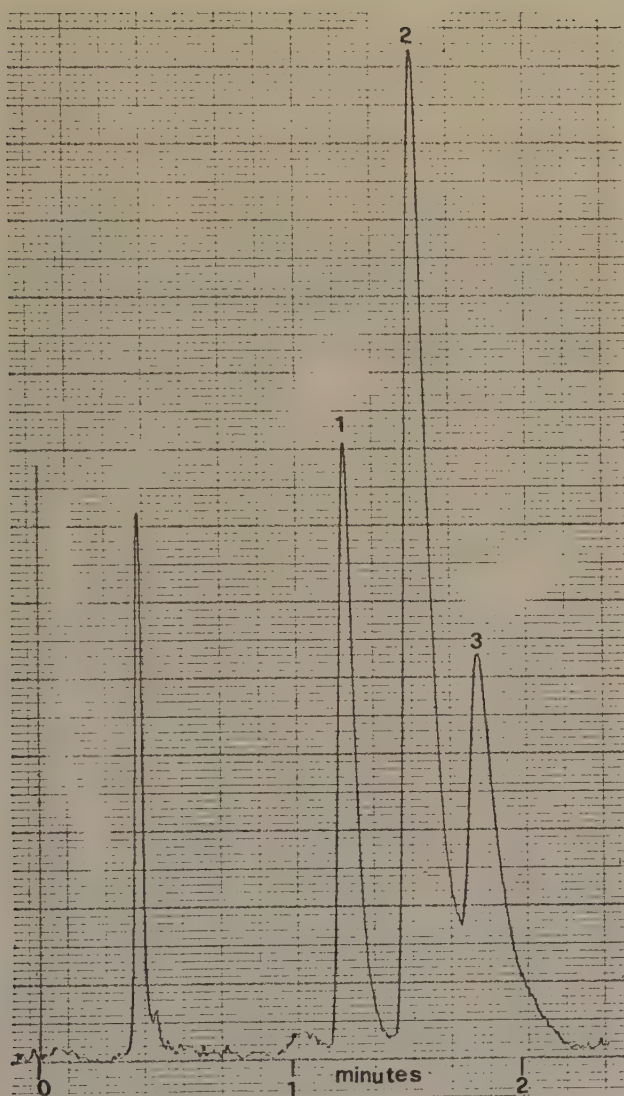


FIGURE 33 - LICHROSORB SI 60 EF₅₄.
Colonne de 10 cm de longueur et de
4,6 mm de diamètre interne.
Phase mobile : CH_2Cl_2 à 2% isopropanol
(2100 ppm H_2O); $\Delta P = 48$ bars.
Vitesse linéaire = 0,384 cm/s.
Détection U.V. : 254 nm.
(1) Amobarbital ; (2) ; Phénobarbital;
(3) : Barbitol.

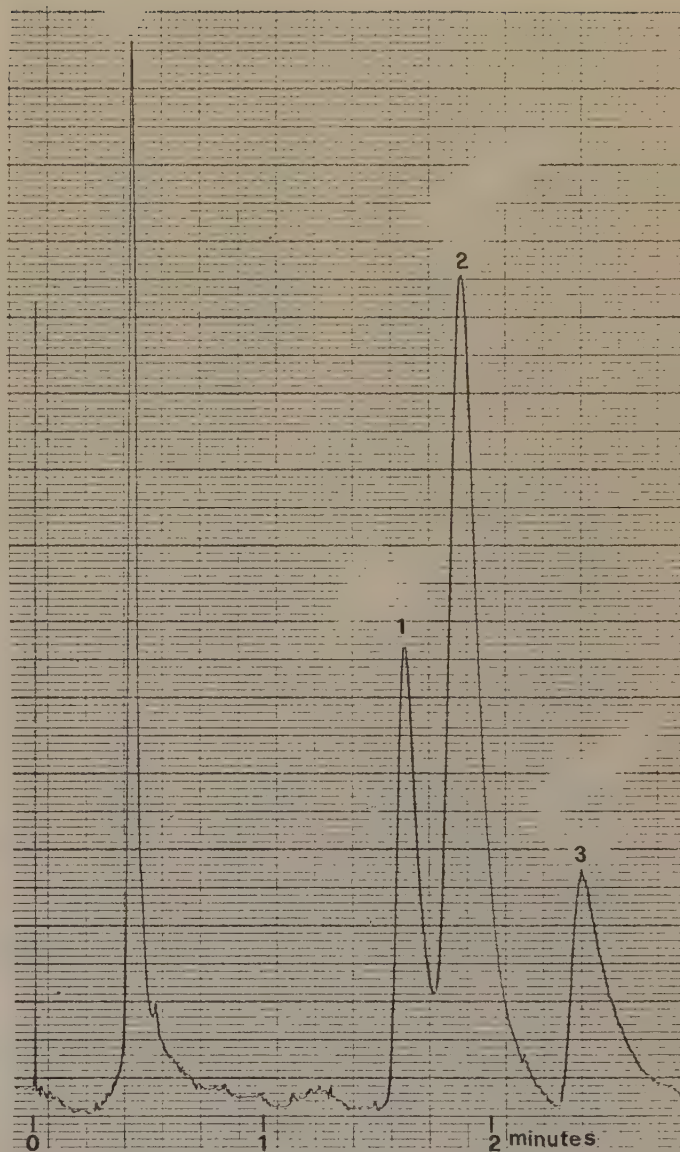


FIGURE 34 - LICHROSORB SI 60 EF₅₄
traité à 400°C.
Mêmes conditions que sur figure 33.

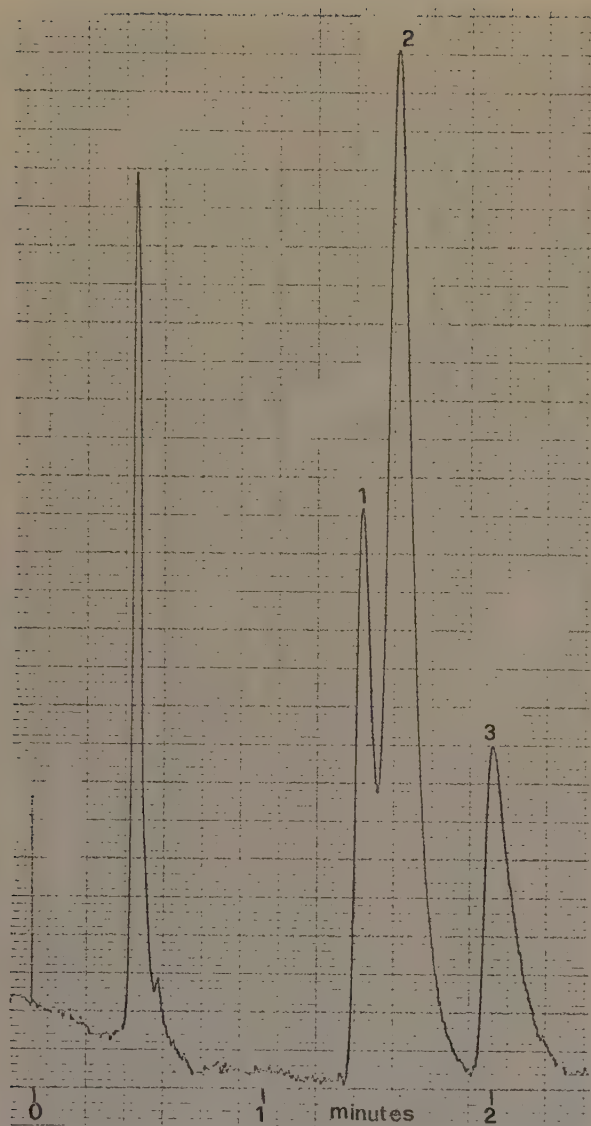


FIGURE 35 - LICHROSORB SI 60 EF₅₄,
traité à 450°C.
 $\Delta P = 50$ bars. Les autres conditions
sont les mêmes que sur la figure 33.

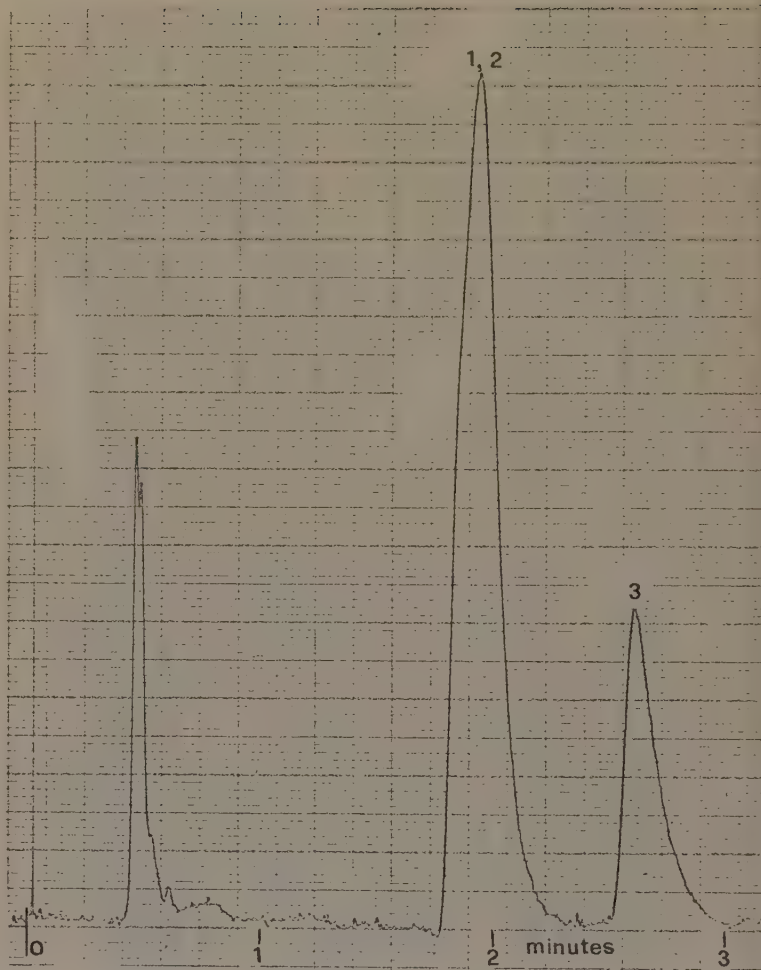


FIGURE 36 - LICHROSORB SI 60 EF₅₄
traité à 500°C.
 $\Delta P = 60$ bars. Les autres condi-
tions sont les mêmes que sur la
figure 33.

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

Nous avons pu étudier de façon assez approfondie le mode de fixation de l'eau de silices classiques couramment utilisées en H.P.L.C. ainsi que l'influence d'un traitement thermique sur ces mêmes silices dans l'optique d'une certaine "désactivation" du support. Ces deux types de modification de la surface de l'adsorbant ont été discutés en fonction des paramètres géométriques (surface spécifique, diamètre de pores) et de la nature de la silice.

Dans le domaine des faibles teneurs en eau, la nature chimique de la surface est le facteur déterminant pour la fixation d'eau ; dans le domaine des teneurs en eau plus élevées (humidités relatives supérieures à 60%), l'activité du support dépend surtout des caractéristiques géométriques et en particulier du volume poreux. La nature chimique de la silice dépend de son mode de préparation qui est, en général, inconnu. Aussi, le chromatographe aura intérêt à déterminer ou à se renseigner sur les caractéristiques chromatographiques de la silice utilisée. Ces indications sont primordiales s'il s'agit d'une nouvelle phase stationnaire commercialisée. En effet, celle-ci ne se comportera pas nécessairement comme les silices existantes, de caractéristiques géométriques identiques.

Nous avons montré que le tracé des isothermes de distribution de l'eau pouvait donner une idée du comportement intrinsèque de chaque silice. Il serait donc intéressant que chaque fabricant puisse fournir des renseignements sur cet isotherme pour tous les adsorbants commercialisés.

Un autre point pratique à dégager de cette étude sur la fixation de l'eau est l'aspect cinétique qu'il est important de considérer lorsqu'on envisage l'utilisation de gradient d'élution ou d'une technique préparative. Dans ces deux cas, il faut tenir compte de la régénération du support (retour aux conditions initiales). Il sera donc avantageux de retrouver cet équilibre le plus rapidement possible. Cette condition peut être obtenue, nous l'avons montré,

par l'utilisation de silices de volumes poreux moyens ($V_p > 1$ ml/g) avec lesquelles les cinétiques d'adsorption-désorption sont beaucoup plus rapides que dans le cas de silices de faibles volumes poreux.

L'étude par spectrométrie infra-rouge que nous avons pu réaliser a permis de mieux situer et de mieux comprendre l'hétérogénéité des sites -OH présentée par les silices. Les résultats obtenus confirment bien les différents comportements chromatographiques que nous avons étudiés.

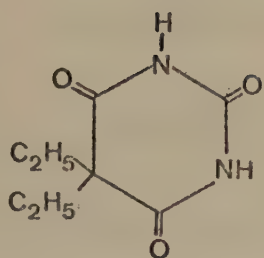
L'influence du traitement thermique a été abordée plus succinctement mais les premières expériences réalisées illustrent bien l'avantage pratique qui peut en être tiré. De la même façon que l'addition d'eau sur la surface d'une silice, ce traitement thermique permettrait de contrôler l'activité du support en éliminant les sites d'adsorption les plus actifs. De bonnes sélectivités peuvent être obtenues dans certains cas mais, à notre sens, le point le plus important à signaler est la souplesse des changements de solvants avec les silices modifiées thermiquement (amélioration des cinétiques d'échange phase mobile-phase stationnaire).

Il faut noter l'intérêt pratique que peuvent présenter ces phases modifiées lors de l'utilisation de gradient d'élution ou bien dans le cas de régénération de colonne utilisée précédemment avec gradient ou une autre phase mobile complexe. Il faut ajouter, bien entendu, le cas des colonnes préparatives pour lesquelles les quantités de solvant mises en oeuvre sont importantes. Aussi, il peut être appréciable de se placer dans des conditions telles que la consommation de phase mobile soit moindre pour équilibrer ou régénérer une colonne.

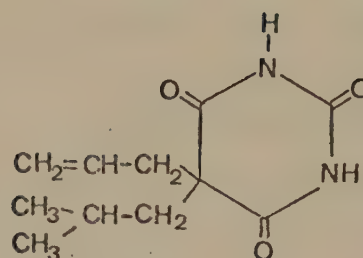
Nous sommes conscient que ce travail n'est pas complet, aussi nous envisageons de poursuivre cette étude dans la même optique, dans le cas de phases mobiles plus complexes ou comprenant d'autres agents de désactivation que l'eau.

A N N E X E

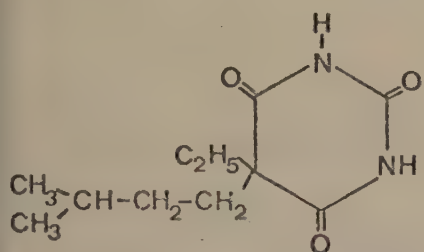
TABLEAU I - BARBITURIQUES



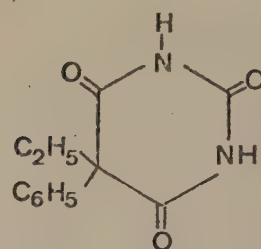
BARBITAL



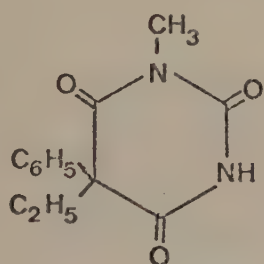
TETRALLOBARBITAL



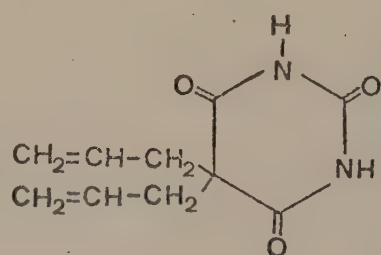
AMOBARBITAL



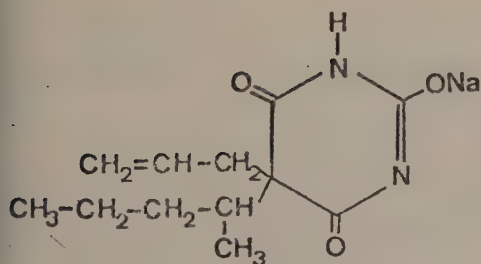
PHENOBARBITAL



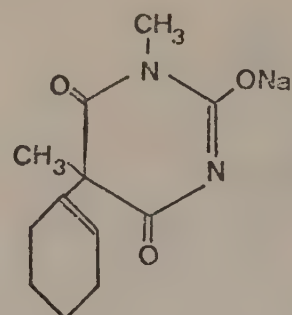
PROMINAL
(mephobarbital)



ALLOBARBITAL

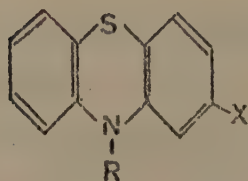


SECOBARBITAL



HEXOBARBITAL

TABLEAU II - PHENOTHIAZINES

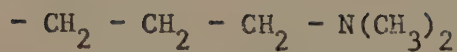


Dénomination
commune

Nom de
marque

R

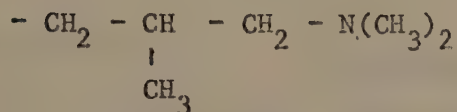
X



-Cl

Chlorpromazine

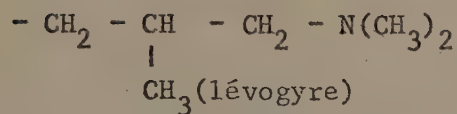
Largactil



-H

Alimémazine

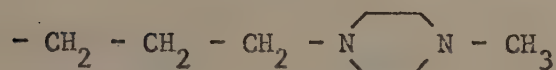
Théralène



-OCH₃

Lévomépromazine

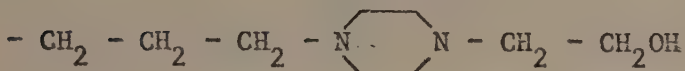
Nozinan



-Cl

Prochlorpérazine

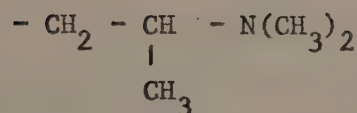
Témentil



-CF₃

Fluphénazine

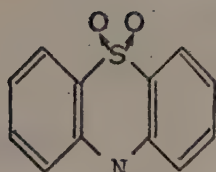
Moditen



-H

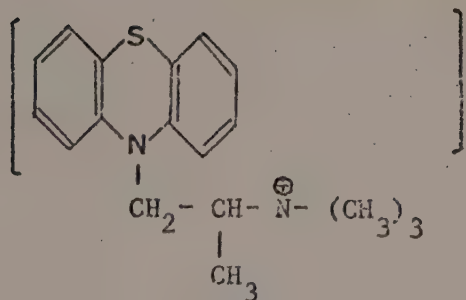
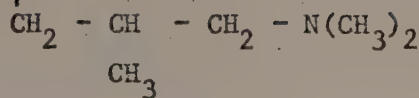
Prométhazine

Phénergan



Oxoméazine

Doxergan



CH₃SO₄⁻

Thiazinamium
méthyl sulfate

Multergan

TABLEAU III - BENZODIAZEPINES

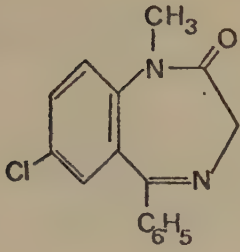
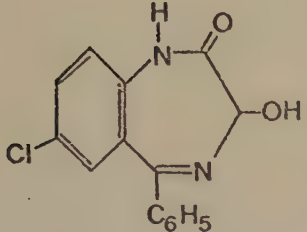
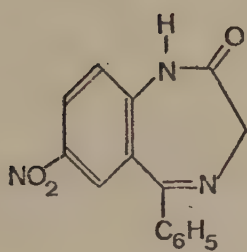
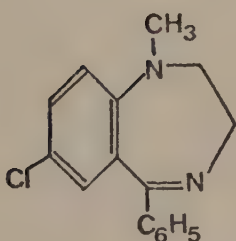
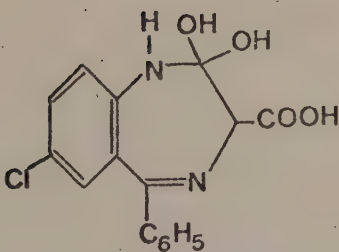
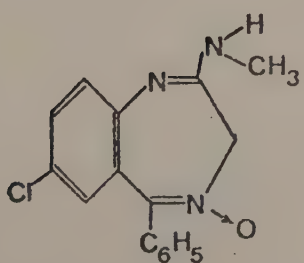
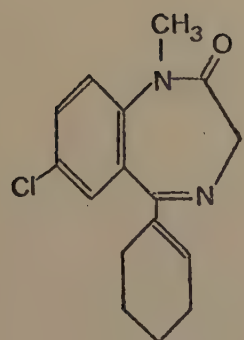
<u>FORMULE</u>	<u>Dénomination commune</u>	<u>Nom de marque</u>
	DIAZEPAM	VALIUM
	OXAZEPAM	SERESTA
	NITRAZEPAM	MOGADON
	MEDAZEPAM	NOBRIUM
	CHLORAZEPATE	TRANXENE
	CHLORDIAZEPOXIDE	LIBRIUM

TABLEAU III - BENZODIAZEPINES (Suite)

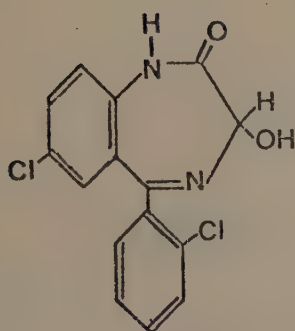


Dénomination
commune

Nom de marque

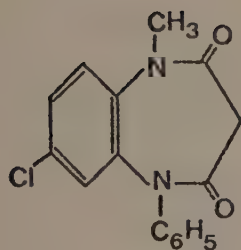
TETRAZEPAM

MYOLASTAN



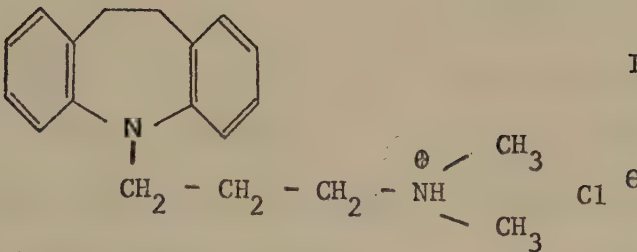
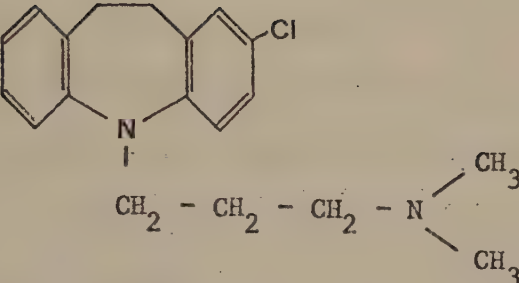
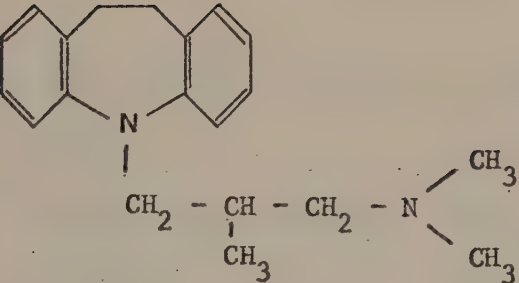
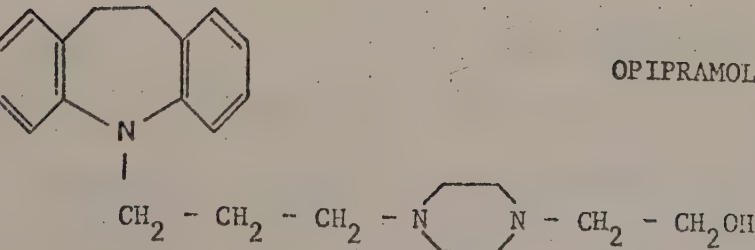
LORAZEPAM

TEMESTA



CLOBAZAM

TABLEAU IV - 5-H DIBENZAZEPINES

	<u>Dénomination commune</u>	<u>Nom de marque</u>
	IMIPRAMINE	TOFRANIL
	CHLORIMIPRAMINE	ANAFRANIL
	TRIMEPRIMINE	SURMONTIL
	OPIPRAMOL	INSIDON

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - M. TSWETT Trav. Soc. Nat. Warsovie, 1903, 14.
- 2 - M. TSWETT "Chlorophylls in the plant and animal World"
Tipogr. Warszawskayo Uts Ch. Okr. Warsaw, 1910
- 3 - M. TSWETT Ber. Deut. Botan. Ges. 1906, 24, 316.
- 4 - R. KUHN et E. LEDERER Natur. Wissens Chaften. 1931, 19, 306.
- 5 - A.J.P. MARTIN et R.L. SYNGE J. Biochem. 1941, 35, 1358.
- 6 - S. MOORE et W.H. STEIN J. Bid. Chem. 1951, 192, 663.
- 7 - W.H. STEIN et S. MOORE Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.
1949, 14, 179.
- 8 - B.A. ADAMS et E.L. HOLMES J. Soc. Chem. Ind. (London) 1935, 54, 1.
- 9 - T.H. KRITCHVSKY et A. TISELIUS, Science, 1951, 114, 299.
- 10 - R. CONSDEN, A.H. GORDON et A.J.P. MARTIN, J. Biochem. 1944, 38, 224.
- 11 - J.C. KIRCHNER, J.M. MILLER et G.J. KELLER, Anal. Chem. 1951, 23, 420.
- 12 - C.G.S. PHILLIPS Discussions Faraday Soc. 1949, 7, 241.
- 13 - A.J.P. MARTIN et A.T. JAMES J. Biochem. 1952, 50, 679.
- 14 - J.J. VAN DEEMPTER, F.J. ZUIDERWEG et A. KLIMKENBERG, Chem. Eng. Sci.
1956, 5, 271.
- 15 - P.B. HAMILTON, D.C. BOGUE et R.A. ANDERSON, Anal. Chem. 1960, 32, 1782.
- 16 - J.H. KNOX J. Chem. Soc. 1961, 433.
- 17 - K.L. MALLIK, J.C. GIDDINGS Anal. Chem. 1962, 34, 760.
- 18 - J.C. GIDDINGS Anal. Chem. 1964, 36, 1483.
- 19 - J.C. GIDDINGS Anal. Chem. 1964, 36, 1890.
- 20 - J.C. GIDDINGS Anal. Chem. 1965, 37, 60.
- 21 - J.H. KNOX Anal. Chem. 1966, 38, 253.
- 22 - D.C. LOKE J. Gas Chromatography, 1967, 202.
- 23 - L. BERRY et B.L. KARGER Anal. Chem. 1973, 45(9), 819A-828A.
- 24 - C.D. CHANDLER J. Chromatog. Sci. 1973, 11, 468.
- 25 - R.E. MAJORS International Laboratory July/August 1972, 25-35

- 26 - R.E. MAJORS Anal. Chem. 1972, 44, 1722.
- 27 - R.E. MAJORS J. Chromatog. Sci. 1973, 11, 88.
- 28 - E. GRUSHKA Anal. Chem. 1974, 46, 510 A.
- 29 - J.J. KIRKLAND J. Chromatog. Sci. 1972, 10, 593.
- 30 - H. ENGELHARDT, J. ASSHAUER, E. NEUE et N. WEIGAND, Anal. Chem. 1974, 46, 336.
- 31 - B. COQ, C. GONNET et J.L. ROCCA, J. Chromatog. 1975, 106, 249.
- 32 - B. COQ Thèse Docteur Ingénieur, LYON, 1975.
- 33 - M. VIRICEL Thèse Doctorat d'Etat, LYON, 1975.
- 34 - J.J. KIRKLAND "Chromatographie en phase liquide", Ed. GAUTHIER VILLARS, Paris, Bruxelles, Montréal, 1973.
- 35 - L.V. BERRY et H. ENGELHARDT J. Chromatog. 1974, 95, 27.
- 36 - J. BIZOT Bull. Soc. Chim. 1967, 151.
- 37 - M. VIRICEL et C. GONNET J. Chromatog. 1975, 115, 41.
- 38 - R.H. STOKES et R.A. ROBINSON Ind. Engng. Chem. 1949, 2013.
- 39 - L.R. SNYDER "Principles of Adsorption Chromatography" Ed. M. DEKKER, 1968, New York.
- 40 - M.V. MATHIEU, L.H. LITTLE Actes 2^o Congrès Internat. Catalyse, Paris, 1960, Techniq. 1961, 1, 771.
- 41 - P.C. VERSAUD Thèse Doctorat d'Etat, LYON, 1973.
- 42 - B. POMMIER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. 1972, 1268.
- 43 - A.V. KISELEV J. Chromatog. 1970, 49, 84.
- 44 - H. HALPAAP J. Chromatog. 1973, 78, 63.
- 45 - H. HALPAAP J. Chromatog. 1973, 78, 77.
- 46 - L.R. SNYDER et J.W. WARD J. Phys. Chem. 1966, 70(12), 3941.
- 47 - L.R. SNYDER J. Chromatog. 1963, 11, 195.
- 48 - J.A. HOCKEY Chem. Ind. (London), 1965, 57.
- 49 - P.D. KLEIN Anal. Chem. 1962, 34(7), 733.
- 50 - L.R. SNYDER Sepa. Sci. 1966, 1 (2 et 3), 191.
- 51 - L.R. SNYDER J. Chromatog. Sci. 1969, 7, 595.

- 52 - C. GONNET et J.L. ROCCA J. Chromatog. 1975, 109, 297.
- 53 - T. KAGIYA, Y. SUMIDA et T. TACHI, Bull. Chem. Soc. Jap. 1971, 44, 1219.
- 54 - H. ENGELHARDT et H. WIEDEMANN Anal. Chem. 1973, 45(9), 1641.
- 55 - J.J. KIRKLAND J. Chromatog. 1972, 83, 149.
- 56 - G. RÖSSLER et J. HALASZ J. Chromatog. 1974, 92, 33.
- 57 - H. ENGELHARDT et N. WEIGAND Anal. Chem. 1973, 45, 1149.
- 58 - M.J.E. GOLAY "Gas Chromatography 1958". D.H. Desty, Ed.
p. 36, Butterworth, London 1958.
- 59 - W.L. JONES Anal. Chem. 1961, 33, 829.
- 60 - L.R. SNYDER Anal. Chem. 1967, 39, 698.
- 61 - L.R. SNYDER J. Chromatog. Sci. 1972, 10, 200.
- 62 - L.R. SNYDER J. Chromatog. Sci. 1969, 7, 352.
- 63 - F. GEISS, H. SCHILT et A. KLOSE, Z. Anal. Chem. 1965, 213, 321.
- 64 - D.S. CARR et B.L. HARRIS Ind. Engng. Chem. 1949, 2014.
- 65 - M.S.J. DALLAS J. Chromatog. 1965, 17, 267.
- 66 - J.H. PURNELL J. Chem. Soc. 1960, 1268.
- 67 - L.H. LITTLE "Infrared Spectra of Adsorbed Species"
Academic Press, 1966, London, New York.
- 68 - H.L. HAIR "Infrared Spectroscopy in surface Chemistry"
M. DEKKER 1967, New York.
- 69 - A.V. KISELEV, YU.S. NIKITIN, I.I. FROLOV et YA.I. YASHIN, J. Chromatog.
1974, 91, 187.
- 70 - P.D. KLEIN Anal. Chem. 1961, 33(12), 1737.
- 71 - N.P. LEBEDEVA, I.I. FROLOV et YA. I. YASHIN, J. Chromatog. 1971, 58, 11.
- 72 - H. SPITZ J. Chromatog. 1969, 42, 384.
- 73 - V.YA. DAVYDOV, L.T. ZHURAULEV et A.V. KISELEV, Russ. J. Phys. Chem. 1964,
38(8), 1108.
- 74 - M.R. BASILA J. Chem. Phys. 1961, 35(4), 1151.
- 75 - V. YA. DAVYDOV, A.V. KISELEV et V.I. LYGIN, Kolloid Zhur. 1963, 25(2), 152.

- 76 - G.A. GALKIN, A.V. KISELEV et V.I. LYGIN, Trans. Faraday Soc. 1964, 60, 431.
- 77 - R.S. Mac DONALD J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 850.
- 78 - J. FRAISSARD et J.L. BONARDET Chem. Phys. Lett. 1973, 22(1), 75.
- 79 - J. FRAISSARD, I. SOLOMON, R. CALLAIB, J. ERLTON et B. IMELIK, J. Chim. Phys. 1963, 60, 676.
- 80 - J. DEMARQUAY, J. FRAISSARD et B. IMELIK, C.R. Acad. 1971, 273(21), 1405.
- 81 - G. WIRZING Natur. Wissens Chaften 1963, 30 (13), 466.
- 82 - R.S. Mac DONALD J. Phys. Chem. 1958, 62, 1168.
- 83 - J.A. HOCKEY et B.A. PETHICA Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 2247.
- 84 - V. YA DAVYDON, A.V. KISELEV et L.T. ZHURAVLEV, Trans. Faraday Soc. 1964, 60, 2254.
- 85 - L.T. ZHURAVLEV et A.V. KISELEV Kolloïd Zhur. 1960, 24(1), 22.
- 86 - L.T. ZHURAVLEV, A.V. KISELEV, V.P. NAIDINA et A.L. POLYAKOV, Russ. J. Phys. Chem. 1963, 37(10), 1216.
- 87 - G.A. GALKIN, A.V. KISELEV et V.I. LYGIN, Russ. J. Phys. Chem. 1969, 43(9), 1292.
- 88 - G.A. GALKIN, A.V. KISELEV et V.I. LYGIN, Russ. J. Phys. Chem. 1969, 43(8), 1117.
- 89 - G.C. PIMENTEL, C.W. GARLAND et G. JURA, J. Phys. Chem. 1953, 75, 803.
- 90 - R.T. PEARSON et W. DERBYSHIRE J. Colloïd Interface Sci. 1974, 46(2), 232.
- 91 - J. ERKELENS et B.G. LINSSEN J. Colloïd Interface Sci. 1960, 15, 361.
- 92 - J.H. De BOER et J.M. VLEESKENS, Koninkl. Ned. Akad. Wet. Proc. 1957, B60, 23, 45, 54; B61, 2, 85.
- 93 - K.R. LANGE J. Colloïd.Sci. 1965, 20, 231.
- 94 - G.J. YOUNG et T.P. BRUSH J. Colloïd. Sci. 1960, 15, 361.
- 95 - J.J. FRIPIAT et J. UYTTERHOEVEN J. Phys. Chem. 1962, 66, 800.
- 96 - L.T. ZHURAVLEV, A.V. KISELEV, V.P. NAIDINA et A.L. POLYAKOV, Russ. J. Phys. Chem. 1963, 37, 2258.
- 97 - G.J. YOUNG J. Colloïd. Sci. 1958, 13, 67.
- 98 - J. UYTTERHOEVEN, J. ANDRÉ et J.J. FRIPIAT, Bull. Soc. Chim. 1965, 1804.
- 99 - J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI "Chimie-physique des phénomènes de surface" MASSON ed. , Paris, 1971.

- 100 - R.P.W. SCOTT et P. KUCERA J. Chromatog. Sci. 1975, 13, 337.
- 101 - H.A. BENESI et A.C. JONES J. Phys. Chem. 1959, 63, 179.
- 102 - M. BAVAREZ et J. RASTICK Bull. Soc. Chim. 1967, 4070.
- 103 - M. BAVAREZ et J. BASTICK C.R. Acad. Sci. 1965, 260(7), 3939.
- 104 - W.K. THOMPSON Proc. Brit. Ceram. Soc. 1965, 5, 143.
- 105 - NACCACHE et B. IMELIK Bull. Soc. Chim. 1961, 553.
- 106 - J. SHAPIRO et H.G. WEISS J. Phys. Chem. 1953, 57, 219.
- 107 - S.E. ERMATOV et T.S. KOSHEROV Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz. Mat. 1973, 11(4), 33.
- 108 - B.A. MOROW et A. DEVI Canad. J. Chem. 1970, 48, 2454.
- 109 - J.H. ANDERSON et K.A. WICKERSHEIM, Surface Sci. 1964, 2, 252.
- 110 - H. BOUTIN et H. PRASK Surface Sci. 1964, 2, 261.
- 111 - M. EYRAUD Thèse de Doctorat d'Etat, LYON, 1965.
- 112 - A.V. KISELEV Kolloïd. Zh. 1936, 2, 17.
- 113 - F.H. HAMBLETON, J.A. HOCKEY et J.A.C. TAYLOR, Trans. Faraday. Soc. 1966, 62, 795.
- 114 - A.N. SIDOROV Opt. Spectry. USSR Trad. anglaise, 1960, 8, 424.
- 115 - A.N. SIDOROV Russ. J. Phys. Chem. 1964, 30, 995.

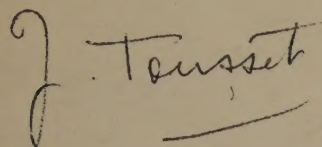
TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
I - Techniques chromatographiques	7
II - Dosage de l'eau - Tracé des isothermes d'adsorption-désorption	13
III - Autres techniques	18
 <u>CHAPITRE II</u> - ETUDE DE LA FIXATION DE L'EAU SUR DIFFERENTES SILICES ET INFLUENCE DE L'ACTIVITE DES SILICES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-SOLIDE EN COLONNE	 21
II. 1 - Rappels théoriques	27
II. 2 - Etablissement des isothermes d'adsorption de l'eau par différentes silices à partir des phases gazeuses.	32
II. 3 - Etablissement des isothermes d'adsorption de l'eau à partir de la phase mobile en chromatographie en colonne	36
II. 4 - Aspect cinétique de l'activation (désorption d'eau) et de la désactivation (adsorption d'eau).....	41
II. 5 - Influence de la teneur en eau de la phase mobile sur les paramètres chromatographiques. Comparaison des résultats obtenus sur différentes silices. Influence de la structure géométrique	44
II. 6 - Conclusion	52
 <u>CHAPITRE III</u> - MODIFICATION DES SILICES PAR TRAITEMENT THERMIQUE ETUDE DE LEURS PROPRIETES CHROMATOGRAPHIQUES.....	 55
III. 1 - Caractéristiques des gels de silice traités thermiquement	59
III. 2 - Etude par spectrométrie infra-rouge	60
III. 3 - Fixation de l'eau sur les silices traitées thermiquement à partir d'une même phase mobile à une certaine teneur en eau	75
III. 4 - Cinétiques d'activation (désorption d'eau) et de désactivation (adsorption d'eau) en chromatographie en colonne en fonction du traitement thermique....	77
III. 5 - Effet du traitement thermique sur les paramètres chromatographiques en colonne	79
III. 6 - Conclusion	84

<u>CHAPITRE IV - APPLICATIONS A DES SILICES MODIFIEES PAR ADDITION D'EAU ET PAR TRAITEMENT THERMIQUE</u>	85
IV. 1 - <i>Silices modifiées par l'eau</i>	87
IV. 2 - <i>Modifications des silices par traitement thermique</i>	94
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	99
<u>ANNEXE</u>	101
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	107

VU :

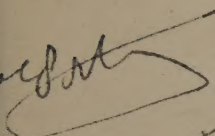
Les membres du jury :



J. TOUSSET

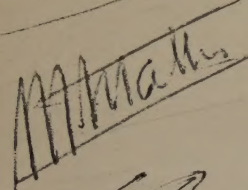
Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

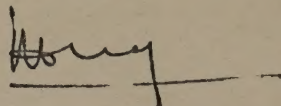


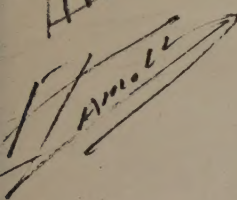
M. PORTHAULT

~~Le~~ Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,



M.V. MATHIEU



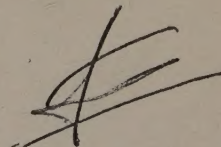


A. LAMOTTE

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 1er mars 1976

Pr Le Président de l'Université
Claude Bernard,
Le 1er Vice-Président,



E. ELBAZ

